
Das magnetische Verhalten Mangan-dotierter Zinncluster

**Der Einfluss von Topologie und Temperatur auf das Ablenkverhalten atomarer Cluster in
Stern-Gerlach-Experimenten**

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Urban Rohrmann aus Darmstadt

Darmstadt, 2014 — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Chemie
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und
Physikalische Chemie



Das magnetische Verhalten Mangan-dotierter Zinncluster
Der Einfluss von Topologie und Temperatur auf das Ablenkverhalten atomarer Cluster in
Stern-Gerlach-Experimenten

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Urban Rohrmann
aus Darmstadt

Referent: Prof. Dr. Rolf Schäfer

Korreferent: apl. Prof. Dr. Michael Böhm

Tag der Einreichung: 1. September 2014

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Oktober 2014

Darmstadt 2014



Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den magnetischen Eigenschaften Mangan-dotierter Zinncluster, die im Rahmen von Molekularstrahl-Experimenten untersucht werden. Es soll aufgezeigt werden, inwiefern die Topologie und die Dynamik der Cluster das Verhalten im inhomogenen Magnetfeld beeinflussen. Um den räumlichen Aufbau der Cluster zu untersuchen, wird der Einfluss inhomogener elektrischer Felder auf die Flugbahn der Cluster im Molekularstrahl untersucht. Durch diese bereits etablierte Methode können die dielektrischen Eigenschaften der Cluster bestimmt und durch einen Vergleich mit quantenchemisch vorhergesagten Werten die Topologien vieler der hier untersuchten Spezies gedeutet werden. Mittels Dichtefunktionaltheorie werden die Grundzustandsisomere, der Spinzustand des elektronischen Grundzustands und die Vibrationsspektren der Cluster berechnet. Die experimentell verifizierten Geometrien, die elektronische Spinkonfiguration und die berechneten Schwingungsspektren werden dann herangezogen, um das größen- und temperaturabhängige magnetische Verhalten der Mn/Sn_N Cluster mit $N = 9 - 18$ zu erklären.

Dabei erweisen sich vor allem angeregte molekulare Vibrationen der Cluster als bedeutend. Aus den Ergebnissen lässt sich ableiten, dass unabhängig von der genauen Topologie der Cluster auch schwach angeregte Schwingungen bereits eine einheitliche Ausrichtung des magnetischen Dipolmoments ermöglichen und es zu einer einseitigen Verschiebung des Molekularstrahls in Richtung zunehmender Feldstärke kommt. Bei tiefen Temperaturen liegt in Abhängigkeit der Clustergröße ein Anteil der Cluster im Vibrationsgrundzustand vor. In diesem Regime hat die Topologie entscheidenden Einfluss auf das magnetische Verhalten, wie anhand der Spezies Mn@Sn_{12} eindrücklich gezeigt werden konnte. Während diese Erkenntnisse einerseits bisher vorhandene Kontroversen bezüglich der Interpretation von Stern-Gerlach-Experimenten an molekularen Systemen aufklären, wirft insbesondere die vibrationsinduzierte Magnetisierung neue Fragen bezüglich der Wechselwirkung von Spin-Freiheitsgraden mit der molekularen Umgebung auf.



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimenteller Aufbau	5
2.1	Clustererzeugung	5
2.2	Strahlformung und Ablenkeinheiten	6
2.3	Positions- und massenaufgelöster Nachweis der Cluster	7
2.4	Feldgeometrie der Ablenkeinheiten	7
3	Prinzip der Messung dielektrischer und magnetischer Eigenschaften	9
3.1	Dipolmomente und deren Verteilungsfunktion	10
3.1.1	Stark-Experimente	10
3.1.2	Stern-Gerlach-Experimente	12
4	Ergebnisteil	21
5	Schlussfolgerungen und Ausblick	67



1 Einleitung

Der Begriff Cluster stammt aus dem Englischen und bezeichnet allgemein eine Anhäufung von gleichartigen Objekten. Im chemischen Kontext sind diese Objekte Atome oder Moleküle. Die Anzahl der Objekte ist dabei nicht näher festgelegt und der Übergang zwischen der Welt der Cluster und dem klassischen Bereich kondensierter Materie ist ebenfalls nicht scharf definiert. Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit werden jedoch nur kleine Cluster untersucht, bestehend aus zehn bis zwanzig Atomen. Während die intensiven Eigenschaften eines im üblichen Sinne definierten Festkörpers (Bulk) nicht von der Atomanzahl abhängen, ist dies mitnichten der Fall bei derart kleinen Clustern.

Mit wenigen Ausnahmen sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften aller („alltäglichen“) Materie letztlich durch die Wechselwirkung von Elektronen untereinander und mit den positiv geladenen Atomkernen bestimmt. Auch im Falle von Clustern hat die Verteilung der Ladungen innerhalb dieser Gebilde einen maßgeblichen Einfluss auf deren Eigenschaften. Während die Anordnung der Atomkerne einerseits Auswirkung auf die elektronische Konfiguration hat, bestimmen letztlich die elektrostatischen Wechselwirkungen und die kinetische Energie der Elektronen die Topologie der Cluster. Damit lässt sich anschaulich der gravierende Einfluss der Atomanzahl auf die Eigenschaften kleiner Cluster erklären. Während ein Festkörper im üblichen Sinne in guter Näherung als unendlich groß angenommen werden kann, sind Cluster endliche Systeme, in denen sich die molekulare Struktur maßgeblich mit der Anzahl der Atome ändert.

Cluster sind mitunter aus diesem Grund bereits seit einigen Jahrzehnten in den Fokus der Naturwissenschaften gerückt.¹⁻⁴ Durch die Abhängigkeit der physikalischen und chemischen Eigenschaften von der Größe und Zusammensetzung ergeben sich einerseits interessante technische Anwendungen.⁵⁻⁸ Neben der katalytischen Aktivität und Anwendungen in der Nano-Elektronik sowie der Nutzung der optischen Eigenschaften, haben auch die magnetischen Eigenschaften nano-strukturierter Materialien verstärkt an Bedeutung gewonnen. Insbesondere Anwendungen in der Informationstechnologie, die sich von der bisher üblichen Nutzung des Ladungszustands als Informationsträger hin zu einer Logik entwickeln, die auf den Spin-Freiheitsgraden der Elektronen beruht (Spintronik), erweisen sich als Einsatzgebiet, in dem magnetische Cluster eine tragende Rolle spielen könnten.⁹⁻¹¹

Andererseits zeigt diese eher exotische Form der Materie in vielen Fällen für die Grundlagenforschung hochinteressante Effekte, die an anderen molekularen Systemen bzw. in Bulk-Materialien nicht zu Tage treten. Von besonderer Bedeutung sind dabei die in den Clustern auftretenden Bindungsverhältnisse und deren Einfluss auf die Topologie. So sind z.B. Cluster aus Alkali-Metallen mit bestimmten, als „magisch“ bezeichneten Atomzahlen besonders stabil, was bereits früh im Bilde des Thomsonschen Atommodells (auch als Jellium-Modell bezeichnet) gedeutet werden konnte.^{12,13} Dieser Effekt kann auf die Anzahl der Valenzelektronen, die sich in derartigen Clustern als örtlich begrenztes, homogenes Elektronengas beschreiben lassen, zurückgeführt werden. Die hohe Stabilität der Fullerene (allen voran C₆₀) ist wiederum durch ihre geometrisch geschlossene Schale und die sphärische Aromatizität gekennzeichnet.^{14,15} Im Fall der Kohlenstoffcluster sind die Bindungsverhältnisse durch kovalenten Bindungscharakter in Form von Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindungen mit resonanzstabilisierter Quasi-Aromatizität erklärbar, während in den Alkaliclustern bereits wenige Atome ausreichen, um eine delokalisierte Elektronendichte hervorzurufen.¹⁶ Der komplexe Übergang zwischen diesen beiden Grenzfällen zeigt sich unter anderem an den Strukturmotiven der Tetrel-Cluster Si_N bis Pb_N, die mit steigender Kernladungszahl der Atome und ihrer Größe an metallischem Charakter zunehmen.

Neben homoatomaren Systemen sind in letzter Zeit Aggregate, die aus verschiedenen Metallen bestehen, sogenannte Nanolegierungen, in den Fokus gerückt.⁵ Durch die Zusammensetzung ergibt sich so die Möglichkeit, die elektronische und geometrische Struktur der Cluster gezielt zu steuern und dadurch die Eigenschaften für vielfältige Anwendungen zu optimieren. Die Stabilität der Partikel gegenüber Koagulation kann so verbessert werden, durch den Einfluss auf die elektronische Struktur können die optischen und dielektrischen Eigenschaften nanolegierter Cluster verändert werden. Durch das Legieren mit magnetischen Atomen wird indes die Möglichkeit eröffnet, auch die magnetischen Eigenschaften der Cluster zu variieren. Als Folge der Unterschiede in der

Elektronegativität der eingesetzten Elemente und basierend auf der Tatsache, dass bestimmte Fragmente in Nanolegierungen eine gesteigerte Elektronenaffinität aufweisen, zeigen einige dieser Verbindungen stark polaren Charakter. Ist die Elektronenaffinität eines solchen Fragments ausreichend, um formal einen Elektronentransfer vom elektropositiven Bestandteil zu bewirken, können derartige Cluster in Analogie zu den Zintl-Phasen verstanden werden. Wie auch die hier behandelten Mangan-dotierten Zinn-Nanolegierungen werden bestimmte Cluster daher als Zintl-Verbindungen bezeichnet, da es durch den Elektronentransfer zur Bildung poly-anionischer Strukturen kommt.^{17,18} Die Übergangsmetall-dotierten Tetrele (T) zeigen dabei die Tendenz, Agglomerate mit maximaler Koordination des Übergangsmetalls (M) zu bilden, wodurch es zur Bildung endohedral dotierter Käfigstrukturen $M@T_N$ kommt.¹⁹ Im Einklang mit den Wade-Mingos-Regeln^{17,20–22} bilden sich besonders stabile *closo* Käfige bei dotierten Zinn- und Blei-Clustern mit $2N + 2$ Gerüstelektronen, wobei zusätzlich zwei Elektronen an jedem Käfigatom lokalisiert sind.¹⁷ Insgesamt sind z.B. bei den hier untersuchten $Mn@Sn_N$ Clustern $4N + 2$ Valenzelektronen im Tetrel-Gerüst gebunden, wovon vier Elektronen durch jedes Zinnatom beigesteuert werden und die verbleibenden zwei Elektronen vom Mangan auf den Käfig übertragen werden. Durch Photoelektronenspektroskopie konnte der *closo* Charakter mit erhöhter Stabilität sowohl von Sn_{12}^{2-} als auch Pb_{12}^{2-} experimentell bestätigt werden.^{23,24} Wie im Rahmen dieser Arbeit verifiziert werden konnte, sind für einen effizienten Einschluss des Mangans im Zinnkäfig mindestens zehn Zinnatome notwendig und die Cluster mit $N \geq 10$ können als annähernd sphärische Käfigstrukturen mit $Mn^{2+}@Sn_N^{2-}$ verstanden werden.

Dies spiegelt sich auch in dem in Abbildung 1.1 gezeigten Massenspektrum wider, wo ein deutlicher Anstieg der Signalintensität der dotierten Cluster beim Übergang von $N = 9$ bis $N = 12$ ersichtlich ist. Obgleich eine direkte Korrelation der Signalintensität mit der Stabilität der Cluster nur bedingt möglich ist, wurde der superatomare Charakter des Mangan-dotierten Sn_{12} Käfigs bereits durch quantenchemische Untersuchungen bestätigt.²⁵ Neben der erhöhten Stabilität bezieht sich der Begriff Superatom vor allem auf die Erscheinung quasi-atomarer Eigenschaften,^{4,26} wobei mit $Mn@Sn_{12}$ in der vorliegenden Arbeit erstmals ein nanolegierter Cluster mit superatomarem paramagnetischem Verhalten identifiziert werden konnte.

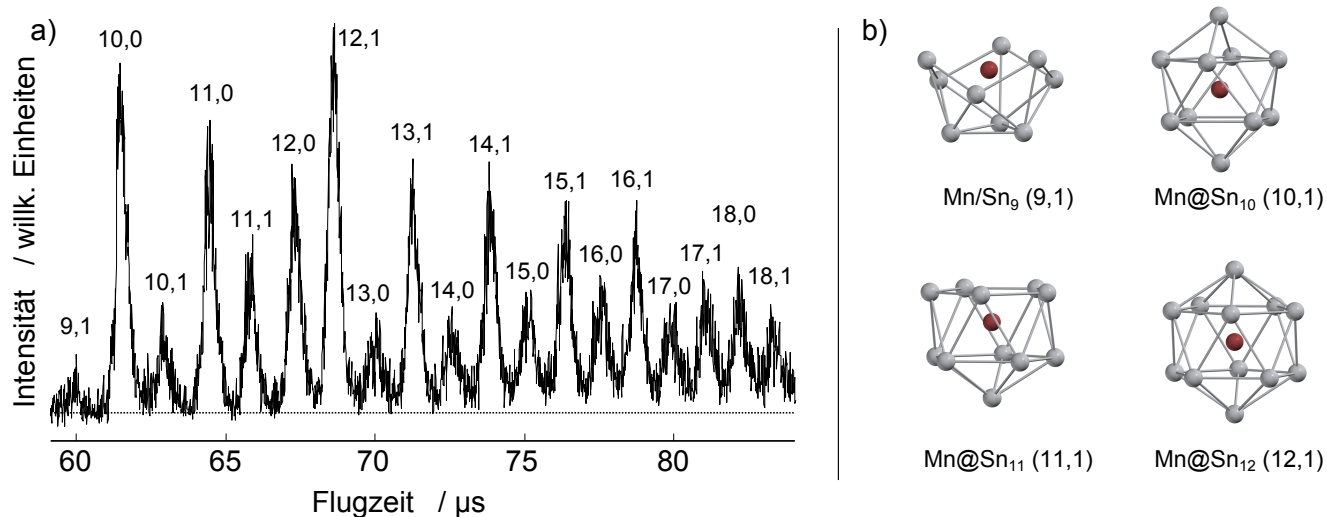


Abbildung 1.1: a) Massenspektrum einer mit 5% Mangan dotierten Zinnprobe, die Beschriftung der Massensignale entspricht [Anzahl Zinnatome, Anzahl Manganatome]. b) Exemplarisch sind die in dieser Arbeit identifizierten Grundzustandsisomere der Cluster Mn/Sn_9 , $Mn@Sn_{10}$, $Mn@Sn_{11}$ und $Mn@Sn_{12}$ gezeigt (Sn grau, Mn rot).

Generell hängen die magnetischen Eigenschaften von der Größe und Topologie der Cluster, deren Temperatur, ihrer Zusammensetzung sowie der chemischen Umgebung ab. So wird etwa der Betrag des magnetischen Dipolmoments eines Clusters vor allem von der Anzahl der paramagnetischen Atome und der bei kleinen Clustern geringen mittleren Koordinationszahl bestimmt. Unterhalb einer kritischen Größe können sich in den Partikeln

keine magnetischen Domänenstrukturen ausbilden, was sich erheblich auf das Magnetisierungsverhalten kleiner Partikel auswirkt. Somit können allein über die Partikelform und -größe bereits maßgeschneiderte magnetische Materialien zugänglich werden und dadurch z.B. die technologisch wichtigen Parameter der Remanenz und Koerzitivfeldstärke gesteuert werden.²⁷ Wie aber bereits an den zwei mangandotierten Clusterspezies Mn@Sn_{12} und Mn@Sn_{13} gezeigt werden konnte, ist selbst die Anzahl diamagnetischer Atome in Nanolegierungen mit nur einem einzigen paramagnetischen Atom auf das magnetische Verhalten von Bedeutung.²⁸ Diese Beobachtungen genauer zu untersuchen und das größen- und temperaturabhängige magnetische Verhalten besser zu erklären, ist das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Im Vergleich zu kondensierten Phasen haben kleine Cluster ein großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, wodurch die Eigenschaften maßgeblich von der chemischen Umgebung beeinflusst werden. Im Rahmen technisch motivierter Fragestellungen sind vor allem geträgerte nanoskalige Partikel, deponiert auf einer definierten Oberfläche oder eingebettet in porösen Medien, von Interesse. Jedoch ist es an solchen Systemen kaum möglich, die intrinsischen Eigenschaften der Cluster von den erst durch den Kontakt mit dem Trägermaterial hervorgerufenen Eigenschaften zu unterscheiden. Insbesondere die Topologie kann sich aufgrund dieser Wechselwirkung maßgeblich verändern. Nicht zuletzt um die Wechselwirkung zwischen den Clustern in nanostrukturierten Materialien besser zu verstehen, aber vor allem um zunächst die Cluster und deren Eigenschaften an sich zu ergründen, ist es daher erforderlich, die Cluster isoliert in der Gasphase zu untersuchen.

Bei der Herstellung der Cluster entsteht in der Regel nicht eine spezifische Größe, sondern üblicherweise werden Verteilungen über einen ausgedehnten Größenbereich erzeugt. Um die Eigenschaften von Clustern in der Gasphase in Abhängigkeit ihrer Größe und Zusammensetzung zu untersuchen, sind daher insbesondere Experimente sowohl an anionischen als auch an kationischen Spezies etabliert.^{18,29,30} Die Selektion bestimmter Clustergrößen kann dann vergleichsweise einfach erfolgen und es können relativ hohe Teilchendichten beispielsweise in Ionenfallen erreicht werden. Bevor die Experimente durchgeführt werden, ist es zusätzlich möglich, die Cluster in diesen Ionenfallen mit Inertgasen in Kontakt zu bringen und so die Temperatur der Cluster zu kontrollieren. Jedoch hat auch der Ladungszustand einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Eigenschaften der Cluster. Eine Herangehensweise, die es ermöglicht auch neutrale Systeme in Abhängigkeit ihrer Größe und Zusammensetzung (bzw. Masse) zu untersuchen, besteht darin, zunächst das entsprechende Experiment an der Gesamtheit der vorhandenen Cluster im Molekularstrahl durchzuführen und anschließend durch massenspektrometrische Methoden das Ergebnis des Experiments selektiv für die einzelnen Clustergrößen zu erfassen. Darauf basieren die hier genutzten Molekularstrahlablenk-Experimente. Es wird zunächst eine Vielzahl an Clustern erzeugt, die dann in Form eines Molekularstrahls durch ein inhomogenes magnetisches oder elektrisches Feld geleitet werden. Indem der Einfluss dieser Felder auf die örtliche Verteilung der Cluster massenaufgelöst detektiert wird, ist es dann möglich, die magnetischen und dielektrischen Eigenschaften der Cluster abzuleiten.

Da die atomare Anordnung in den Teilchen eine weitreichende Rolle für die physikochemischen Eigenschaften spielt, wurden diverse Methoden entwickelt, um isolierte Cluster in der Gasphase zu untersuchen.^{29,31–36} Während inzwischen auch spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung auf elektrisch neutrale Cluster ausgeweitet wurden,^{37–40} erweist sich der Stark-Effekt, also die Abhängigkeit der Energie der Teilchen von der elektrischen Feldstärke, als eine sehr empfindlich von der geometrischen Struktur abhängige, experimentell zugängliche Größe.^{41–43} So wurde in früheren Dissertationen bereits die Anwendbarkeit der elektrischen Strahlablenkung in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen zur Aufklärung der geometrischen Struktur sowohl reiner als auch binärer neutraler Cluster gezeigt.^{44,45}

In Anlehnung an das von Stern und Gerlach durchgeführte Experiment der Ablenkung von neutralen Silberatomen mittels eines inhomogenen Magnetfeldes können die magnetischen Eigenschaften von isolierten Atomen, Molekülen und Clustern untersucht werden. Solche Stern-Gerlach-Experimente sind ebenfalls ein weithin etabliertes Verfahren, vor allem um die Eigenschaften atomarer Spezies zu untersuchen. Auch die magnetischen Eigenschaften von einfachen Molekülen wie O_2 ,⁴⁶ NO , NO_2 sowie alkylierter NO Verbindungen,^{47,48} aber auch von homoatomaren Clustern aus Alkalimetallen,^{49,50} Übergangsmetallen und Seltenerden,^{51–57} bimetallic Spezies^{58,59} und mit Liganden⁶⁰ bzw. Adsorbaten⁶¹ wechselwirkende Cluster wurden so untersucht.

Bei Experimenten an Übergangsmetallclustern wird auch bei sehr tiefen Temperaturen eine Ablenkung des Molekularstrahls in Richtung zunehmender Feldstärke beobachtet, die auf eine Netto-Magnetisierung der Cluster im Strahl hinweist.⁵⁷ Dabei kann aus der Verschiebung der Betrag des magnetischen Dipolmoments der Cluster bestimmt werden. An Molekularstrahlen mit Clustern aus Seltenerdmetallen kann wiederum in einigen Fällen eine gravierende Strahlverbreiterung auftreten, wobei diese Erscheinung von der Größe und Temperatur der Partikel abhängt. Dies wurde auf die magnetische Anisotropie in den Clustern und die thermisch bzw. durch das Magnetfeld bewirkte Entkopplung des magnetischen Dipolmoments von der Clusterstruktur zurückgeführt.⁵²

Bislang ist jedoch der Einfluss der molekularen Struktur der Cluster auf die magnetischen Eigenschaften, und wie sich diese im Rahmen solcher Experimente auf die Strahlablenkung auswirken, unklar. Die hier im Rahmen mehrerer bereits publizierter Artikel und einer eingereichten Veröffentlichung diskutierten Untersuchungen ermöglichen zum einen den Einfluss des diamagnetischen Zinnkäfigs auf die Stern-Gerlach-Experimente in Abhängigkeit der Anzahl an Zinnatomen zu analysieren. Vor allem aber kann an der Clusterspezies Mn@Sn_{12} erstmals die Bedeutung der Vibrationsfreiheitsgrade auf das Ablenkverhalten explizit nachgewiesen werden. Durch den Vergleich quantenchemischer Rechnungen mit Stark- und Stern-Gerlach-Experimenten wird gezeigt, dass sich ein konsistentes Bild erst durch das Einbeziehen des Vibrationszustandes der Cluster ergibt und das magnetische Verhalten rigider Cluster stark von deren Topologie abhängt.

Die mittels Dichtefunktionaltheorie erhaltenen Voraussagen über den Spinzustand, die molekulare Struktur der Cluster sowie deren dielektrische Eigenschaften und Vibrationsmoden ermöglichen in Kombination mit Stark-Experimenten die Topologie der Cluster zu erörtern. Mit der erwarteten Vibrationstemperatur der Cluster und deren individuellen Vibrationsspektren und molekularen Strukturen wird dann das Ablenkverhalten im inhomogenen Magnetfeld gedeutet, wodurch das bei hohen Temperaturen einheitliche Verhalten aller magnetischen Cluster, nämlich die Ablenkung des Molekularstrahls in Richtung des Feldgradienten, erklärt werden kann. Erst der Übergang zu sehr tiefen Temperaturen offenbart den Einfluss der rigiden Clustergeometrie auf das magnetische Verhalten, wobei in Abhängigkeit der Symmetrie und Flexibilität der Cluster weitreichende Unterschiede auftreten.

2 Experimenteller Aufbau

Die hier vorgestellten Messungen wurden mit einer Molekularstrahlapparatur durchgeführt, die schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt ist. Aufbau und Funktionsweise sind Thema diverser Dissertationen und Diplomarbeiten,^{28,44,45,62} weshalb in diesem Abschnitt neben dem zugrundeliegenden Messprinzip vor allem auf die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Veränderungen eingegangen wird. Um die Cluster im Molekularstrahl als isoliert anzunehmen, sind Hochvakuumbedingungen erforderlich, damit Stöße der Cluster mit Gasteilchen zwischen der Clusterquelle und der Detektion der Cluster im Massenspektrometer ausgeschlossen werden können. In Abbildung 2.1 sind daher zusätzlich die experimentell realisierten Drücke in den jeweiligen Vakuumkammern aufgeführt.

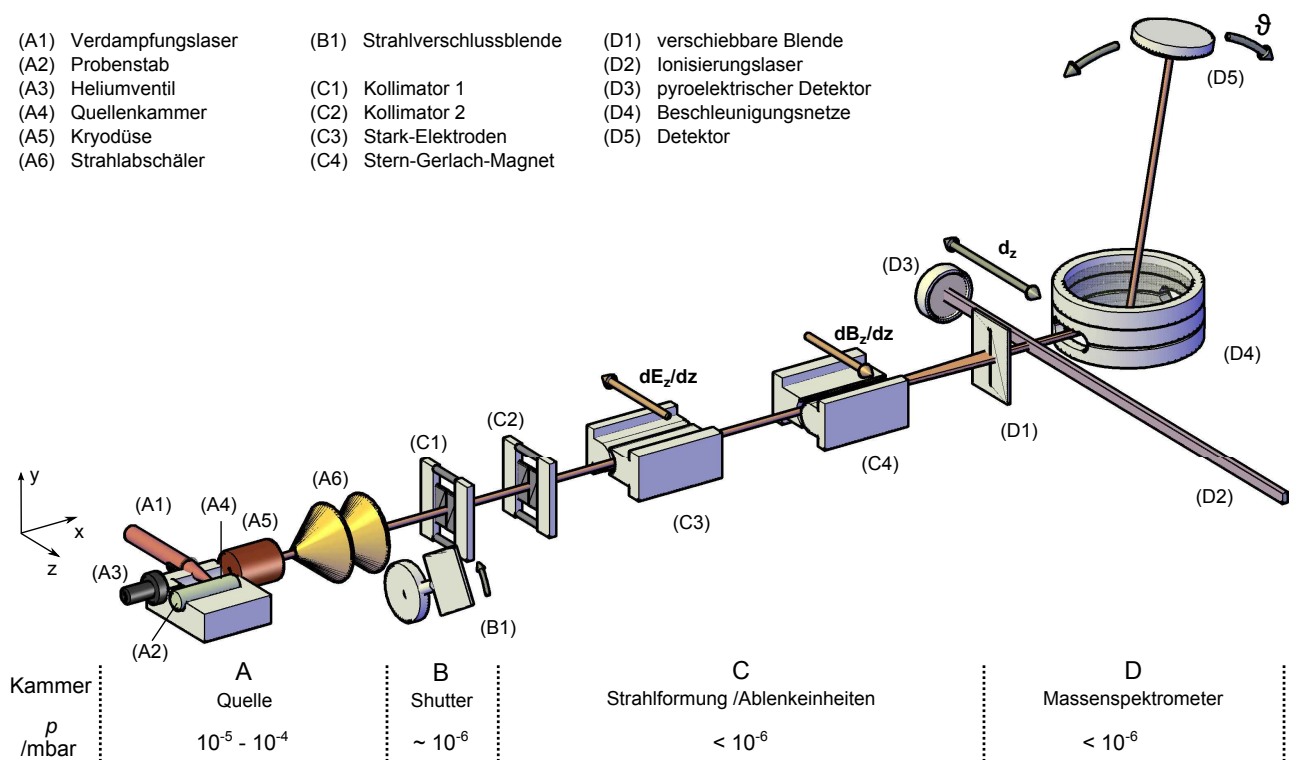


Abbildung 2.1: Schema der verwendeten Apparatur. Die Vakuumkammern sind jeweils mit den im Betrieb realisierten Drücken mit Buchstaben A-D bezeichnet. Die im Text beschriebenen Bauteile, die grundlegende Bedeutung für den Messvorgang haben, sind durch eine Buchstaben/Zahlen-Kombination gekennzeichnet.

2.1 Clustererzeugung

Die Cluster werden in einer mit 10 Hz gepulst betriebenen Laserverdampfungsquelle (A) erzeugt, indem mittels eines Nd:YAG Laserpulses (A1, Pulsdauer ca. 7 ns, Wellenlänge 1064 nm) zunächst eine kleine Menge des zu untersuchenden Materials (A2) verdampft wird.⁶³ Zuvor wird durch das Ventil (A3) für eine Dauer von 200-1000 μ s Helium als Trägergas in die Quellenkammer (A4) eingeleitet. Durch Stöße mit dem Trägergas kühlt das durch den Energieeintrag des Lasers erzeugte Plasma ab und es kommt durch Kondensation des Metaldampfes zur Bildung von neutralen und geladenen Clustern. Dabei entsteht eine Verteilung von Clustergrößen, die empfindlich von den Quellenparametern wie dem Druck des Trägergases in der Quellenkammer, der Leistung des Verdampfungs-lasers und vor allem der zeitlichen Abfolge vom Einleiten des Trägergases und dem Verdampfen abhängt. Das

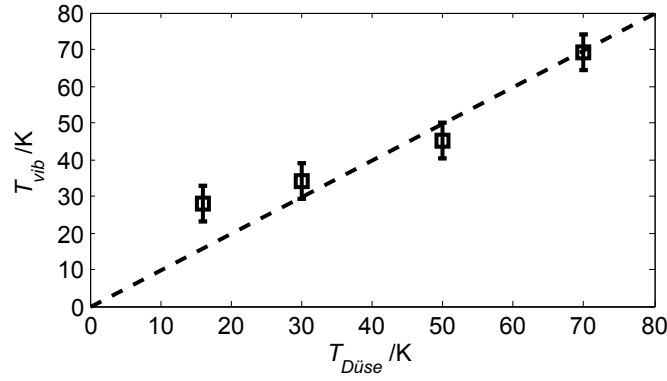


Abbildung 2.2: Vibrationstemperatur von $Mn@Sn_{12}$ Clustern in Abhängigkeit der Düsenteperatur (schwarze Quadrate). Die Vibrationstemperatur wurde durch Anpassung eines Modells an die experimentell erhaltenen Strahlprofile abgeschätzt,^{67,68} wobei die Fehlerbalken ungefähr ± 5 K betragen. Die gestrichelte Linie entspricht der Annahme $T_{vib} = T_{Düse}$. Für Temperaturen oberhalb 30 K ist bei den verwendeten Quelleneinstellungen die Vibrationstemperatur näherungsweise gleich der Düsenteperatur.

Helium/Cluster-Gemisch strömt dann durch eine Kryodüse (A5) in die Hochvakuumkammer der Quelle, wobei durch adiabatische Expansion ein Molekularstrahl gebildet wird. Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente dienen vor allem dazu, neben der Größe und Topologie den Einfluss der internen Temperatur der Cluster auf die magnetischen Ablenkexperimente zu untersuchen. Der Aufbau der verwendeten Kryodüse wurde bereits ausführlich beschrieben,^{44,45} jedoch soll hier der Einfluss der Düsenteperatur auf die Vibrationsfreiheitsgrade der Cluster näher diskutiert werden.

Während bei der adiabatischen Überschallexpansion die Translations- und Rotationstemperatur effektiv absinkt,⁶⁴ ist der Einfluss auf die Vibrationstemperatur bei der Verwendung von Helium als Trägergas vernachlässigbar.^{65,66} Somit ist gewährleistet, dass die Vibrationstemperatur der Cluster (T_{vib}) der zuvor in der Düse erreichten Temperatur des Helium/Cluster-Gemischs entspricht. Es konnte gezeigt werden, dass durch eine sensible Abstimmung der Quellenparameter für nicht zu tiefe Temperaturen der Düse ($T_{Düse}$) die Annahme $T_{vib} \approx T_{Düse}$ gültig ist. Aus der im Rahmen dieser Arbeiten entdeckten und teils aufgeklärten Abhängigkeit des Ablenkverhaltens des $Mn@Sn_{12}$ Clusters im inhomogenen Magnetfeld von T_{vib} ist es möglich, diese Annahme zu verifizieren (siehe Abbildung 2.2). Für Düsenteperaturen über bzw. bis 30 K bestätigt sich das sehr gut, während bei noch tieferen Düsenteperaturen (im Betrieb der Clusterquelle sind stabile Düsenteperaturen bis $16\text{ K} \pm 0.01\text{ K}$ möglich) die Vibrationstemperatur der Cluster nur geringfügig weiter sinkt.

Neben der Möglichkeit durch die Verwendung einer Kryodüse die Vibrationstemperatur der Cluster zu kontrollieren, bringt das Kühlen des Helium/Cluster-Gemischs noch einen weiteren Vorteil mit sich. Die absolute Geschwindigkeit der Cluster nach der Überschallexpansion hängt, abgesehen von leicht zum Tragen kommenden Größeneffekten, von der Temperatur des Trägergases ab.^{53,64,67} Wie in Abschnitt 3 erläutert wird, ist die beobachtete Ablenkung der Cluster wiederum empfindlich von deren Geschwindigkeit im Molekularstrahl abhängig. Somit kann auch die Empfindlichkeit der Messmethode durch Kühlen des Trägergases erhöht werden.

2.2 Strahlformung und Ablenkeinheiten

Nach der Expansion des Trägergases in die Hochvakuumkammer der Quelle passieren die Cluster einen doppelten Strahlabschäler (A6, 2 mm Durchmesser), der gewährleistet, dass nur ein kleiner Teil der Cluster und des Trägergases in die folgenden differenziell gepumpten Hochvakuumkammern weiter geleitet wird. Während ohnehin nur der innerste Teil des aus der Düse austretenden Kegels an Clustern für die Ablenkexperimente genutzt werden kann, da ein Strahl mit geringer Divergenz für die Erfassung der meist kleinen Ablenkung erforderlich ist, dient der Strahlabschäler vor allem dazu, den in den folgenden Kammern erforderlichen Druck von unter 10^{-6} mbar zu realisieren. Dadurch ist gewährleistet, dass die Cluster keine Stöße mit anderen Teilchen in der Apparatur erfahren und für die gesamte Flugstrecke als isoliert angenommen werden können. Ein Großteil des Trägergases verbleibt

so in der Vakuumkammer der Clusterquelle, wo im laufenden Betrieb ein Druck von $10^{-5} - 10^{-4}$ mbar herrscht. Die Cluster passieren dann in der zweiten Kammer (B) zunächst eine elektromechanische Strahlverschlussblende ("Shutter", B1), die zum Messen der Clustergeschwindigkeiten dient.²⁸

Im weiteren Verlauf wird in den nächsten Vakuumkammern (C) der Strahl zunächst durch zwei Schlitzblenden (C1 und C2, jeweils ca. $400\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ mm}$) kollimiert und durchquert dann die elektrische (C3) und magnetische (C4) Ablenkeinheit. Dabei wird zunächst die Anordnung der Stark-Elektroden und anschließend der Stern-Gerlach-Magnet durchquert. Beide Ablenkeinheiten wurden in Anlehnung an Rabi konstruiert.⁶⁹ Diese Elektroden/Polschuh-Geometrie weist einen im Bereich des Molekularstrahls weitestgehend konstanten Bereich sowohl für den Feldgradienten, als auch für das Produkt aus Feldgradienten und Feldstärke/Flussdichte auf. Somit erfahren Cluster in unterschiedlichen Bereichen des ca. $400\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ mm}$ großen Querschnitts des Molekularstrahls näherungsweise gleiche Kräfte. Die Feldgeometrie wird am Beispiel des Stern-Gerlach Magneten weiter unten diskutiert, für eine detaillierte Beschreibung der Stark-Elektroden siehe Referenzen [44,45].

2.3 Positions- und massenaufgelöster Nachweis der Cluster

Nach einer weiteren Flugstrecke erreichen die Cluster die Kammer des Flugzeitmassenspektrometers (D). Um die örtliche Verteilung der Cluster im Molekularstrahl (Strahlprofil der Cluster) zu erfassen, wird zunächst eine Schlitzblende (D1, $400\text{ }\mu\text{m} \times 1.5\text{ cm}$) durchquert. Diese wird durch einen Schrittmotor an zuvor festgelegte Positionen gebracht, wo dann jeweils ohne und mit elektrischem/magnetischem Feld Massenspektren aufgezeichnet werden. Für den massenaufgelösten Nachweis der neutralen Cluster werden diese durch einen He/F₂-Excimer Laser (D2, Wellenlänge 157 nm) ionisiert, dessen Pulsleistung durch einen pyroelektrischen Detektor (D3) überwacht werden kann. Nach einer weiteren Flugstrecke von ca. 20 cm treten die ionisierten Cluster in die Abzugsregion des Flugzeit-Massenspektrometers ein und werden durch eine Anordnung von Beschleunigungsnetzen (D4) auf den Detektor (D5) geleitet. Um das Auflösungsvermögen des Flugzeitmassenspektrometers zu verbessern, wurde der Abstand zwischen den Beschleunigungsnetzen und dem Detektor durch ein verlängertes Flugrohr erhöht. Da die Beschleunigung im Massenspektrometer orthogonal zur ursprünglichen Flugrichtung der Cluster erfolgt, ist es erforderlich, die Neigung des Flugrohrs samt Detektor (in Abb. 2.1 durch ϑ angedeutet) mit einer Einheit zum Verkippen anzupassen.

Die im weiteren Verlauf diskutierten Strahlprofile der Cluster werden aufgezeichnet, indem aus einer vorgegebenen Anzahl an Positionen der Blende D1 und einer üblicherweise dreimal so großen Anzahl an einzelnen Messungen jeweils ein Massenspektrum ohne und ein Massenspektrum mit eingeschaltetem Feld aufgenommen wird. Die Abfolge der Positionen ist dabei zufällig, allerdings wurde das verwendete Messprogramm im Laufe dieser Arbeit dahingehend verändert, dass jede Position gleich oft (üblicherweise drei mal) und etwa gleichmäßig über den zeitlichen Verlauf der gesamten Strahlprofilmessung verteilt angefahren wird. Um Massenspektren mit hinreichendem Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erreichen, werden an jeder Position jeweils ohne und mit Feld 100-150 Massenspektren gemittelt. Mit der für das Ein- bzw. Abschalten der Felder erforderlichen Zeit dauert eine Strahlprofilmessung mit 40 Blendenpositionen ca. 1 h.

2.4 Feldgeometrie der Ablenkeinheiten

Die hier verwendete Form und Anordnung der Elektroden bzw. Polschuhe bilden inhomogene Felder, die dem Rabi "two-wire field" nachempfunden sind.⁶⁹ Durch diese spezielle Feldgeometrie ergeben sich starke Gradienten für die Feldstärke bzw. Flussdichte. Um allerdings zu gewährleisten, dass auf einen Cluster unabhängig seiner Position beim Durchqueren etwa gleiche Kräfte wirken, müssen Gradient und Feldstärke in dem Bereich, den der Molekularstrahl passiert, annähernd konstant sein. Diese Bedingung wird ebenfalls in guter Näherung durch die verwendeten Feld-Geometrien erreicht. Die Anordnung der Elektroden wurde bereits in einer früheren Arbeit eingehend behandelt.⁴⁵ Daher wird hier lediglich das im Stern-Gerlach Magneten wirkende Feld beschrieben.

Die Cluster treten in Form eines Strahls mit einer Ausdehnung von ca. $400\text{ }\mu\text{m}$ in z -Richtung und 2 mm in y -Richtung in die Ablenkeinheiten ein, wie in Abbildung 2.3 gezeigt ist. Die Flussdichte B_z und der Gradient der Flussdichte $\partial B_z / \partial z$ in z -Richtung können gemäß Gleichung 2.1 und 2.2 berechnet werden.⁶⁹

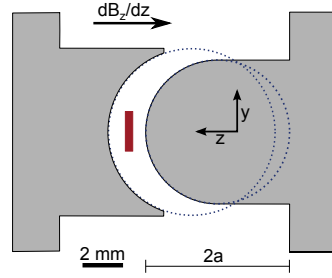


Abbildung 2.3: Form der Polschuhe des Stern-Gerlach-Magneten (grau) und ungefähre Position des Molekularstrahls (rot). Die blau gepunkteten Kreise deuten die Radien der gekrümmten Oberflächen der Polschuhe an. Im Fall des konvexen Polschuhs ist der Radius $a = 3.6$ mm, der konkave Polschuh hat einen Krümmungsradius von 4.2 mm. Das hier verwendete Koordinatensystem hat seinen Ursprung im Mittelpunkt zwischen den Schnittpunkten beider Kreise.

$$B_z = \frac{A}{\sqrt{(a-y)^2 + z^2} \sqrt{(a+y)^2 + z^2}} \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial B_z}{\partial z} = \frac{-2 \cdot A \cdot z \cdot (a^2 + y^2 + z^2)}{[(a-y)^2 + z^2]^{3/2} [(a+y)^2 + z^2]^{3/2}} \quad (2.2)$$

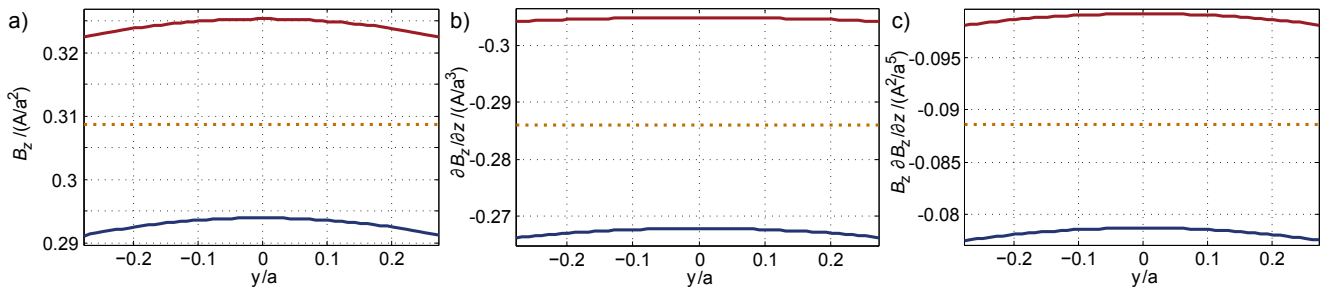


Abbildung 2.4: a) Magnetische Flussdichte B_z , b) Gradient der magnetischen Flussdichte in z -Richtung $\partial B_z / \partial z$ und c) Produkt $B_z \cdot \partial B_z / \partial z$ in reduzierten Einheiten, entsprechend den Gleichungen 2.1 und 2.2. Gezeigt ist der etwa vom Molekularstrahl durchquerte Bereich des Magneten mit $z = 1.5$ a (blau) und $z = 1.4$ a (rot). Die orange gepunktete Linie entspricht jeweils dem über den gesamten Bereich gemittelten Wert.

Dabei ist A ein spezifischer, von den Radien der Polschuhe und der im Elektromagneten erreichten Induktion abhängiger Parameter. In Abbildung 2.4 sind die Flussdichte, der Flussdichtegradient und das Produkt aus Flussdichte und Flussdichtegradient jeweils für den vom Molekularstrahl durchlaufenen Bereich in reduzierten Einheiten dargestellt. Unter der Annahme, dass der Molekularstrahl den Spalt zwischen den Polschuhen genau in der Mitte durchläuft (y -Bereich: ± 0.28 a, z -Bereich: $1.4 - 1.5$ a, entsprechend der roten und blauen Kurve in Abbildung 2.4), ergeben sich maximale Abweichungen vom Mittelwert von ca. 7 % für den Flussdichtegradienten und 12 % für das Produkt aus Flussdichte und Gradienten. Die Abweichungen sind hauptsächlich auf die Ausdehnung in z -Richtung zurückzuführen, während die Annahme konstanter Feldstärke und Gradienten und deren Produkt in y -Richtung sehr gut erfüllt ist. Eine Möglichkeit die Abweichungen zu verringern, wäre folglich den Molekularstrahl durch engere Schlitze in z -Richtung stärker zu kollimieren, was allerdings nur noch sehr kleine Intensitäten der Cluster im Massenspektrum bedingen würde und daher nicht praktikabel ist. Für die Auswertung der Experimente werden dennoch jeweils ortsunabhängige Flussdichten bzw. -gradienten angenommen. Die magnetische Ablenkeinheit wurde wiederholt mit Bi-Atomen kalibriert.^{67,70} Die gemessenen Strahlprofile sind im Ergebnisteil aufgeführt und werden hier nicht weiter diskutiert.

3 Prinzip der Messung dielektrischer und magnetischer Eigenschaften

Um experimentell mittels Strahlablenkung neutraler Cluster deren dielektrische und magnetische Eigenschaften zu untersuchen, wird der Stark- bzw. Zeeman-Effekt genutzt, also die Abhängigkeit der potentiellen Energie von der elektrischen bzw. magnetischen Feldstärke. Ein Cluster mit einem elektrischen (magnetischen) Dipolmoment $\vec{\mu}_{el}$ ($\vec{\mu}_{mag}$) erfährt beim Durchqueren eines örtlich inhomogenen Feldes $\vec{\Gamma} = \Gamma_z \vec{e}_z$ mit einem Feldgradienten $\frac{\partial \Gamma_z}{\partial z}$ eine Kraft

$$\vec{F} = F_z \vec{e}_z = -\frac{\partial V}{\partial \Gamma_z} \frac{\partial \Gamma_z}{\partial z} \vec{e}_z, \quad (3.1)$$

die zur Ablenkung der Cluster führt. Hier ist $\Gamma = E$ (B) das elektrische Feld (die magnetische Flussdichte), V die potentielle Energie des Clusters und $\mu_{el,z}$ ($\mu_{mag,z}$) = $-\frac{\partial V}{\partial \Gamma_z}$ die z -Komponente des Dipolmoments.

Die Ablenkung ergibt sich durch Integration der Kraftwirkung über die Zeit in der Ablenkeinheit und über die weitere Flugzeit im feldfreien Raum zwischen der Ablenkeinheit und dem Detektionsort.²⁸ Tritt ein Cluster i mit der Geschwindigkeit $\vec{v} = v_x \vec{e}_x$ in das elektrische (magnetische) Feld ein, so ergibt sich über die Flugstrecke durch die Ablenkeinheit $l_{1,\Gamma}$ und eine weitere Flugstrecke $l_{2,\Gamma}$ zwischen der Ablenkeinheit und der Schlitzblende (D1) eine Ablenkung von

$$d_i = -\frac{l_{1,\Gamma}^2/2 + l_{1,\Gamma}l_{2,\Gamma}}{mv_x^2} \frac{\partial \Gamma_z}{\partial z} \left\langle \frac{\partial V}{\partial \Gamma_z} \right\rangle = -\frac{\gamma(\Gamma)}{mv^2} \left\langle \frac{\partial V}{\partial \Gamma_z} \right\rangle = +\frac{\gamma(\Gamma)}{mv^2} \langle \mu_z \rangle. \quad (3.2)$$

Dabei ist m die Masse des Clusters und $\gamma(\Gamma) = (l_{1,\Gamma}^2/2 + l_{1,\Gamma}l_{2,\Gamma}) \cdot \frac{\partial \Gamma_z}{\partial z}$ eine apparatespezifische Konstante, die durch Kalibrierung ermittelt wird. Der Erwartungswert $\left\langle \frac{\partial V}{\partial \Gamma_z} \right\rangle$ ergibt sich als Mittelwert der z -Komponente des Dipolmoments $\langle \mu_z \rangle$ über die Flugzeit durch die Ablenkeinheit.

In der Regel können jedoch im Molekularstrahl-Experiment nicht einzelne Cluster untersucht werden, sondern nur der Effekt des elektrischen (magnetischen) Feldes auf das Strahlprofil, also die Teilchenzahldichte einer bestimmten Clusterspezies in Abhängigkeit der z -Komponente der Schlitzblendenposition. Das zu einer bestimmten Clusterspezies gehörende Signal im Massenspektrum wird für jede gemessene Blendenposition integriert und die so erhaltenen relativen Intensitäten in Abhängigkeit der Blendenposition ergeben das Strahlprofil. Ohne externes Feld kann das Strahlprofil dann in guter Näherung durch eine Gauß-Funktion $\Phi_{off}(z)$ beschrieben werden, welche durch nicht lineare Regression an die Datenpunkte angepasst wird,

$$\Phi_{off}(z) = p_1 \exp \left(-\frac{1}{2} \left(\frac{z - z_0}{p_2} \right)^2 \right). \quad (3.3)$$

Dabei ist p_1 die Amplitude, p_2 die Standardabweichung der Verteilung und z_0 die Position des Maximums der Intensität der Clusterspezies im Molekularstrahl. Anschaulich beschreibt diese Funktion die Wahrscheinlichkeit, dass der Cluster i an Position z den für die Ortsauflösung bestimmenden Schlitz in der Blende D1 durchquert. Das Strahlprofil bei eingeschaltetem Feld Φ_{on} ergibt sich aus dem Strahlprofil ohne Feld und der Ablenkung d_i des Clusters i über die Summe der jeweils um $d_i(\langle \mu_{\Gamma,z} \rangle)$ verschobenen Verteilung, gewichtet mit der Wahrscheinlichkeit, dass diese Verschiebung auftritt.

$$\Phi_{on}(z) = \sum_i \rho(\langle \mu_{\Gamma,z} \rangle) \Phi_{off}(z - d_i(\langle \mu_{\Gamma,z} \rangle)). \quad (3.4)$$

Die Detektion der Ablenkung und damit der Kraftwirkung auf die Cluster geschieht erst nach dem Durchqueren des gesamten Feldes. Die Verteilungsfunktion $\rho(\langle\mu_{\Gamma,z}\rangle)$ beschreibt daher die Wahrscheinlichkeit, dass ein Cluster im Ensemble einen bestimmten Wert für die über die Flugzeit durch das inhomogene Feld gemittelte Komponente des elektrischen (magnetischen) Dipolmoments in Feldrichtung aufweist. Daher ist die gemittelte Ausrichtung des entsprechenden Dipolmoments relativ zum Feld von entscheidender Bedeutung und soll im Folgenden für einige wichtige Fälle diskutiert werden.

3.1 Dipolmomente und deren Verteilungsfunktion

Um den Einfluss des inhomogenen elektrischen bzw. magnetischen Feldes auf den Molekularstrahl zu deuten und für die Aufklärung der dielektrischen und magnetischen Eigenschaften der Cluster nutzbar zu machen, ist es nötig, die Verteilungsfunktionen der z -Komponente des jeweiligen Dipolmoments zu kennen. Die Diskussion bezieht sich vor allem auf das magnetische Dipolmoment, allerdings wurden elektrische Strahlablenkexperimente zur Aufklärung der Clusterstrukturen ebenfalls genutzt. Die zugrundeliegenden Modelle werden daher vorab für den etwas intuitiveren Fall der Stark-Experimente kurz erklärt, um dann anhand ähnlicher Modelle den Einfluss des inhomogenen Magnetfelds auf das Strahlprofil zu analysieren.

3.1.1 Stark-Experimente

Dieser Abschnitt beschreibt kurz, wie mit Hilfe elektrischer Molekularstrahlablenkung die dielektrischen Eigenschaften und Strukturen von neutralen Clustern aufgeklärt werden können. Eine ausführliche Beschreibung dieser etablierten Methode findet sich in Referenz [71] und den darin zitierten Quellen.

Das einfachste Modell um den Effekt des inhomogenen elektrischen Feldes auf das Molekularstrahlprofil zu erklären ist das einer polarisierbaren metallischen oder halbleitenden Kugel, die kein permanentes elektrisches Dipolmoment aufweist. Die positive und negative Ladungsverteilung haben dann ohne externes Feld einen gemeinsamen Schwerpunkt. Die Anwesenheit eines elektrischen Feldes verursacht jedoch eine Verzerrung der Ladungsverteilungen und es wird ein elektrisches Dipolmoment induziert

$$\vec{\mu}_{el,ind} = \alpha \vec{E}. \quad (3.5)$$

Für kleine Feldstärken ist das induzierte Dipolmoment linear von der Feldstärke abhängig und im Folgenden wird die tensorielle Größe α als isotroper, skalarer Faktor angenommen. Die Polarisierbarkeit ist näherungsweise unabhängig vom Rotationszustand und hat somit für alle Cluster mit der selben Struktur den gleichen Wert.^{44,45} Da das elektrische Feld entlang der z -Achse ausgerichtet ist, folgt unmittelbar

$$\langle\mu_{el,z}\rangle = \alpha E_z. \quad (3.6)$$

Es ist also nur ein Wert für das elektrische Dipolmoment möglich, welcher mit der Wahrscheinlichkeit 1 auftritt

$$\rho(\langle\mu_{el,z}\rangle) = \begin{cases} 1 & \text{für } \langle\mu_{el,z}\rangle = \alpha E_z \\ 0 & \text{für } \langle\mu_{el,z}\rangle \neq \alpha E_z. \end{cases} \quad (3.7)$$

Unter der Annahme, dass die Cluster alle mit der gleichen Geschwindigkeit durch das Feld treten und näherungsweise gleiche Feldstärke und Feldgradienten erfahren, ist im Rahmen dieses Modells die nach Gleichung 3.2 zu erwartende Ablenkung für alle Cluster identisch. Daraus folgt, dass der Molekularstrahl als Ganzes in Richtung zunehmender Feldstärke abgelenkt wird und somit keine Verbreiterung des Strahlprofils auftritt.

Im Falle eines endlichen permanenten elektrischen Dipolmoments mit dem Betrag $\mu_{el,0}$ ist für rigide Cluster eine anschauliche Deutung ebenfalls möglich, sofern die Annahme kleiner Wechselwirkungsenergien gerechtfertigt ist. Obwohl ein permanentes elektrisches Dipolmoment nur für Strukturen auftreten kann, die kein Inversionszentrum aufweisen, soll der Cluster weiterhin als annähernd sphärisch angenommen werden. Das elektrische

Dipolmoment ist im starren Cluster entlang seiner Hauptsymmetrieachse fest an die Geometrie gebunden und rotiert beim Durchqueren des Feldes auf einer im Vergleich zur Dauer der Kraftwirkung schnellen Zeitskala. Es ist daher möglich, den Beitrag des permanenten Dipolmoments zu $\mu_{el,z}$ im klassischen Grenzfall (nicht quantisierter Drehimpuls) durch

$$\langle \mu_{el,z} \rangle = \mu_{el,0} \frac{K_{\mathcal{R}} \cdot M_{\mathcal{R}}}{\mathcal{R}^2} \quad (3.8)$$

zu beschreiben.⁷¹ Die Projektion des Drehimpulses der Clusterrotation $\vec{\mathcal{R}}$ mit dem Betrag $|\vec{\mathcal{R}}| = \mathcal{R}$ auf die Symmetrieachse des Cluster ist dabei $K_{\mathcal{R}}$ und die z -Komponente (Projektion auf die laborfeste z -Achse) von $\vec{\mathcal{R}}$ ist $M_{\mathcal{R}}$. Zur besseren Unterscheidung zu den weiter unten auftretenden Rotationsquantenzahlen wird für den klassischen Drehimpuls die Schreibweise $\vec{\mathcal{R}}$ verwendet. Es ergibt sich eine symmetrische Verteilung der z -Komponente des Dipolmoments um $\mu_{el,z} = 0$, die durch

$$\rho(\langle \mu_{el,z} \rangle) = \frac{1}{2\mu_{el,0}} \ln \left(\frac{\mu_{el,0}}{|\mu_{el,z}|} \right) \quad (3.9)$$

beschrieben werden kann. Da folglich auch die Wahrscheinlichkeit für eine Verschiebung in und entgegen der Richtung des Feldgradienten gleich ist, wird der Molekularstrahl bei Anwesenheit eines permanenten, an die Struktur des Clusters gebundenen Dipolmoments zusätzlich entlang der z -Richtung verbreitert. Durch Störungstheorie erster Ordnung lässt sich zeigen, dass die Varianz der Ablenkung $b^2 = \langle (d_i - d)^2 \rangle$ durch

$$b^2 = \frac{\gamma(E)^2}{m^2 v^4} \frac{\mu_{el,0}^2}{9} \quad (3.10)$$

gegeben ist.⁷¹ Während die stets vorhandene Polarisierbarkeit zu einer Verschiebung des Strahlprofils führt, deutet eine Verbreiterung des Strahlprofils auf ein permanentes Dipolmoment hin. Indem das Strahlprofil ohne und mit angelegtem Feld durch eine Gaußfunktion angenähert wird um die Varianz der Ablenkung zu ermitteln, können im Rahmen dieses vereinfachten Modells die dielektrischen Eigenschaften der Cluster experimentell ermittelt werden.

Neben der Verbreiterung des Strahlprofils kann sich ein permanentes Dipolmoment aber auch in einer verstärkten Ablenkung der Cluster in Richtung zunehmender Feldstärke manifestieren, da es infolge der Wechselwirkungsenergie mit dem externen Feld zu einer Polarisierung der Dipolmomentverteilungsfunktion kommen kann. Im Rahmen der bisherigen Annahmen führt dies zu einer systematischen Überschätzung der elektronischen Polarisierbarkeit, da die resultierende Verschiebung des Molekularstrahls nicht mehr ausschließlich auf die isotrope elektronische Polarisierbarkeit zurückgeführt werden kann. Durch Störungstheorie zweiter Ordnung kann ein von der Rotationstemperatur und dem Betrag des Dipolmoments der Cluster abhängiger Beitrag

$$\alpha_{\mu} = \zeta \frac{\mu_{el,0}^2}{k_B T_{rot}} \quad (3.11)$$

abgeleitet werden.⁷² Dabei ist ζ ein von der Symmetrie des Clusters abhängiger Parameter, der für einen sphärischen Rotor den Wert $2/9$ hat. Insbesondere bei sehr kleinen Rotationstemperaturen bzw. großen Dipolmomenten ist dieser Beitrag von entscheidender Bedeutung und kann den durch die isotrope elektronische Polarisierbarkeit hervorgerufenen Effekt deutlich überwiegen. Aus den durchgeführten Stark-Experimenten an Mn/Sn_N Clustern wird lediglich die elektronische Polarisierbarkeit von Mn@Sn₁₂ extrahiert und berichtet. Aufgrund des Inversionszentrums des Clusters liegt hier kein permanentes Dipolmoment vor. Unter der Annahme, dass alle Clusterspezies, die in einer gemeinsamen Strahlprofilmessung erfasst werden, die gleiche Rotationstemperatur aufweisen, kann anhand der erhöhten Strahlprofilverschiebung der polaren Cluster, verglichen mit den theoretisch erwarteten Werten für die elektronische Polarisierbarkeit, durch Gleichung 3.11 mittels Variation dieses Parameters eine Rotationstemperatur von $T_{rot} \approx 10$ K abgeschätzt werden.⁶⁸ Diese wird dann für die im Folgenden beschriebenen Simulationen herangezogen. Im allgemeinen Fall ist zu beachten, dass ein Cluster deutlich von der sphärischen

Geometrie abweichen kann und die Annahme kleiner Wechselwirkungsenergie im Vergleich zur Rotationsenergie nicht notwendigerweise erfüllt ist. Während für einen symmetrischen Rotor auch für die Strahlverbreiterung ein Korrekturterm abgeleitet werden kann, der sich aus der Abweichung der Struktur von der sphärischen Anordnung ergibt,⁷² ist dies für einen asymmetrischen Rotor nicht möglich.

Um den Einfluss des elektrischen Feldes auf Partikel mit beliebiger Symmetrie unter realistischen Bedingungen zu beschreiben, hat es sich als nützlich erwiesen, das Strahlprofil durch molekulardynamische Simulationen zu beschreiben.^{44,45,71,73} Bei der angenommenen Rotationstemperatur von 10 K sind mit einem typischen Trägheitsmoment von $10^{-43} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ Rotationszustände mit $R \approx 60$ mit hoher Wahrscheinlichkeit besetzt. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit lediglich die klassische Beschreibung eines Kreisels im elektrischen Feld diskutiert und für die Simulation der elektrischen Strahlablenkung genutzt, obwohl prinzipiell auch eine quantenmechanische Beschreibung der elektrischen Strahlablenkung möglich ist. Durch den Vergleich mit gemessenen Strahlprofilen kann dann unter der Annahme, dass die Cluster weitestgehend rigide sind, die Topologie der Cluster experimentell verifiziert werden.

Die Erzeugung der Cluster erfolgt im feldfreien Raum, wobei eine thermische Besetzung der Rotationszustände angenommen wird. Mit typischen Trägheitsmomenten von $10^{-43} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ und der angenommenen Rotationstemperatur von ca. 10 K ergibt sich als Rotationsperiode etwa 0.3 ns. Die Cluster treten dann mit Geschwindigkeiten von $v_x = 400 - 800 \text{ m/s}$ in die Ablenkeinheit ein, wobei die Feldstärke kontinuierlich über einen Bereich von etwa 1 cm ansteigt, bis die Cluster nach etwa 10 μs den Bereich zwischen den Elektroden erreichen. Folglich kann der Feldeintritt als adiabatisch angenommen werden, was in der Simulation durch ein im Vergleich zur Rotationsbewegung langsames Einschalten des Feldes berücksichtigt wird. Um entsprechend Gleichung 3.4 über eine hinreichend große Verteilung von Zuständen zu summieren, werden $2 \cdot 2500$ Anfangszustände durch einen Metropolis-Monte-Carlo-Algorithmus generiert und anschließend die Bewegungsgleichungen des Kreisels im elektrischen Feld numerisch gelöst, wobei der Faktor 2 auf die gespiegelten Zustände zurückzuführen ist. Um eine ausgeglichene Population von Zuständen zu generieren, wird zu jedem Zustand mit bestimmtem $M_{\mathcal{R}}$ ein Zustand mit $-M_{\mathcal{R}}$ erzeugt.⁴⁵ Die Verteilungsfunktion $\rho(\langle \mu_{el,z} \rangle)$ wird letztlich erhalten, indem die zeitlich gemittelten z -Komponenten des elektrischen Dipolmoments bei konstanter Feldstärke aus den jeweiligen Trajektorien extrahiert werden.

3.1.2 Stern-Gerlach-Experimente

In Analogie zum vorherigen Abschnitt wird im Folgenden der Einfluss der magnetischen Eigenschaften der untersuchten Cluster auf Strahlablenkexperimente in inhomogenen Magnetfeldern beschrieben. Der durch das Magnetfeld \vec{H} hervorgerufene Beitrag zur Energie der Cluster kann hier ebenfalls in einen permanenten und feldinduzierten Beitrag des Dipolmoments zerlegt werden (die magnetischen Momente der Kernspins werden aufgrund des kleinen Betrags des Kernmagnetons durchweg vernachlässigt).⁷⁴ Mit der magnetischen Flussdichte $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$, wobei μ_0 die magnetische Feldkonstante ist, ergibt sich die potentielle Energie eines Clusters im Magnetfeld zu

$$V = V_0 - \vec{\mu}_{mag} \vec{B} - \frac{\xi_{mag}}{2} B^2. \quad (3.12)$$

Zur potentiellen Energie ohne Feld V_0 kommt dann der Beitrag durch das permanente Dipolmoment $\vec{\mu}_{mag}$ und ein durch die Magnetisierbarkeit ξ_{mag} der Cluster hervorgerufener Beitrag hinzu.^{27,74} Die Magnetisierbarkeit kann einen positiven oder negativen Anteil zur Energie im Magnetfeld beitragen, der jedoch in aller Regel im Vergleich zu dem durch den Drehimpuls der Elektronen hervorgerufenen permanenten magnetischen Beitrag vernachlässigbar ist. Im Rahmen der Kooperation mit Prof. Peter Schwerdtfeger wurden die Magnetisierbarkeiten explizit für geschlossenschalige reine Zinncluster und andere Modellsysteme im Rahmen quantenchemischer Methoden untersucht, um die Anwendbarkeit der weit verbreiteten Pseudopotential-Näherung^{75,76} auf solche Rechnungen zu erproben.⁷⁷ Die berechnete isotrope Magnetisierbarkeit der Sn_N Cluster mit $N = 9 - 18$ beträgt im Mittel ca. $-8 \cdot 10^{-28} \text{ J/T}^2$, was bei 1.5 T einem diamagnetischen Beitrag zum Dipolmoment von ca. -10^{-27} J/T entspricht. Der paramagnetische Beitrag durch den elektronischen Drehimpuls liegt in der Größenordnung von $\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$ und ist damit ca. vier Größenordnungen stärker. Für die hier behandelten offenschaligen

Mangan-dotierten Cluster wird daher ausschließlich der stark überwiegende Beitrag des permanenten magnetischen Dipolmoments in Betracht gezogen, da die Beiträge der Magnetisierbarkeit zum magnetischen Dipolmoment bei den verwendeten Flussdichten weit unter der experimentellen Nachweisgrenze liegen.

Im Allgemeinen leistet sowohl der Bahndrehimpuls \vec{L} als auch der Spindrehimpuls der Elektronen \vec{S} einen Beitrag zum permanenten magnetischen Dipolmoment. Ist das Magnetfeld definitionsgemäß entlang der z -Achse ausgerichtet, gilt $\vec{B} = B_z \vec{e}_z$ und für das permanente Dipolmoment sind nur die Komponenten $L_z \hbar$ und $S_z \hbar$ entlang des Feldes von Bedeutung, wobei L_z und S_z die mit den z -Komponenten der Drehimpulse verknüpften Quantenzahlen sind. Die Projektion des magnetischen Dipolmoments auf die z -Achse ist dann²⁷

$$\mu_{mag,z} = -\frac{e\hbar}{2m_e}(L_z + g_S S_z), \quad (3.13)$$

wobei $\hbar = h/2\pi$ das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum und m_e die Masse des Elektrons ist. Im Folgenden wird das Bohrsche Magneton $\mu_B = e\hbar/2m_e$ und der Landè-Faktor des freien Elektrons $g_S = 2.0023 \approx 2$ verwendet. Da die Übergangsmetalle der 3d-Reihe in guter Näherung die Voraussetzungen für das Russel-Saunders (RS) Kopplungsschema von Bahn- und Spindrehimpuls erfüllen, ergibt sich allgemein²⁷

$$\mu_{mag,z} = -\left[\frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}\right] \mu_B J_z = -g_J \mu_B J_z. \quad (3.14)$$

Die Quantenzahlen S , L und J beschreiben dabei jeweils den Betrag von elektronischem Spindrehimpuls, Bahndrehimpuls und Gesamtdrehimpuls, J_z ist die auf die z -Komponente des elektronischen Gesamtdrehimpulses bezogene Quantenzahl und g_J ist der bei RS-Kopplung zu verwendende Landè-Faktor. Für eine Definition und ausführliche mathematische Beschreibung von Drehimpulsen in der Quantenmechanik siehe z.B. Referenz [78].

Gleichung 3.14 lässt sich indes weiter vereinfachen, da insbesondere für die Übergangsmetalle der ersten Reihe (3d-Reihe: Sc-Zn) sowohl in kondensierter Materie (im Festkörper oder in gelöster Form) als auch in molekularer Umgebung (isoliert in der Gasphase) der Erwartungswert für die Komponenten des Bahndrehimpulses meist verschwindet.⁷⁹ Diese Auslöschung (engl. quenching) des Bahndrehimpulses ist eine Folge der reduzierten Symmetrie bei nicht kugelsymmetrischen elektrostatischen Wechselwirkungen und kann daher bei hochsymmetrischen Clustern durchaus unvollständig sein. Die halbbesetzte 3d-Unterschale des Mn Atoms bzw. Mn^{2+} Ions führt jedoch entsprechend den Hundschen Regeln zu einem ${}^6S_{5/2}$ -Grundzustand, also $S = 5/2$, $L = 0$ und $J = S = 5/2$, so dass für high-spin Cluster mit $S = 5/2$ stets $L = 0$ folgt und damit $g_J = g_S$ ist. Es wird sich allerdings zeigen, dass nicht alle hier untersuchten Mn-dotierten Cluster high-spin ($S = 5/2$) Grundzustände aufweisen und die Annahme $\langle L_z \rangle = 0$ könnte eine mögliche Ursache für die in einigen Fällen auftretenden Abweichungen der experimentell gefundenen von den erwarteten magnetischen Dipolmomenten sein.

Von entscheidender Bedeutung für die Interpretation der Stern-Gerlach Experimente an Clustern ist jedoch vor allem, wie die Wechselwirkung der magnetischen Partikel mit dem inhomogenen Feld und deren Reaktion auf die wirkende Kraft beschrieben wird.

Im Falle isolierter neutraler Atome, wie am Silberatom im ursprünglichen Stern-Gerlach-Experiment^{80,81} und an weiteren atomaren Spezies nachgewiesen,^{82,83} ist die z -Komponente des zugrundeliegenden elektronischen Drehimpulses aufgrund der üblicherweise geringen energetischen Aufspaltung durch das Magnetfeld eine Erhaltungsgröße. Da beim Durchqueren der Ablenkeinheit entsprechend Gleichung 3.1 folglich eine konstante Kraft auf die Teilchen wirkt, wird ein Strahl isolierter Atome stets in die $2J + 1$ Komponenten der zulässigen z -Komponenten $J_z \hbar$ des elektronischen Gesamtdrehimpulses aufgespalten. Der Strahl wird zunächst im feldfreien Raum erzeugt und aufgrund der Entartung der Mikrozustände wird eine symmetrische Verbreiterung des Strahls und bei hinreichendem Flussdichtegradienten eine Aufspaltung in äquidistante Teilstrahlen mit gleicher Intensität beobachtet. Während in den Experimenten an $Mn@Sn_{12}$ bei sehr tiefen Düsentemperaturen erstmals quasi-atomares Verhalten bei einem legierten Cluster beobachtet werden konnte, zeigen Cluster in der Regel davon abweichendes Ablenkverhalten.

Im Gegensatz zu einem permanenten elektrischen Dipolmoment, das in einem rigiden und auch leicht vibrationsangeregten Cluster im körperfesten Koordinatensystem fest an die Struktur gebunden ist, sind die Spin-Freiheitsgrade der Elektronen zunächst völlig unabhängig von den räumlichen Koordinaten. Durch die magnetische Anisotropie-Energie,²⁷ die aus der Nullfeldaufspaltung⁸⁴ der Spin-Mikrozustände folgt und somit auf Spin-Spin- und Spin-Bahn-Wechselwirkungen zurückzuführen ist, kann eine solche Vorzugsrichtung allerdings auch für das magnetische Dipolmoment auftreten. Phänomenologisch werden daher zunächst die beiden Grenzfälle eines sphärischen Körpers mit hoher magnetischer Anisotropie und vernachlässigbarer Anisotropie im Rahmen zweier Modelle diskutiert, die ihren Ursprung in der Theorie der Festkörper haben.

Für den Fall, dass Partikel mit großer magnetischer Anisotropie-Energie vorliegen, würde sich das an die geometrische Struktur fest gebundene magnetische Dipolmoment auf die gleiche Weise auswirken, wie dies für rigide Cluster mit elektrischem Dipolmoment im elektrischen Feld beschrieben wurde.⁸⁵ Sofern die Wechselwirkungsenergie des Dipols mit dem Feld klein ist gegenüber der Rotationsenergie der Cluster, ergibt sich analog zu Gleichung 3.9 eine symmetrische Verteilungsfunktion für das magnetische Dipolmoment

$$\rho(\langle \mu_{mag,z} \rangle) = \frac{1}{2\mu_{mag,0}} \ln \left(\frac{\mu_{mag,0}}{|\mu_{mag,z}|} \right) \quad (3.15)$$

und das Molekularstrahlprofil würde bei angelegtem Magnetfeld eine symmetrische Verbreiterung zeigen. Der Ensemble-Mittelwert ist dann $\overline{\langle \mu_{mag,z} \rangle} = 0$ und es erfolgt keine Netto-Magnetisierung der Cluster im Molekularstrahl. Wie in der Theorie zur elektrischen Strahlablenkung beschrieben, ruft eine endliche Feldstärke wiederum eine Polarisierung der Verteilungsfunktion des magnetischen Dipolmoments hervor, wie von Bertsch und Yabana mittels Störungstheorie gezeigt wurde.⁸⁵ Diese Polarisierung verschiebt den Mittelwert der Verteilungsfunktion und erzeugt somit eine Nettomagnetisierung des Molekularstrahls, die im Hochtemperaturgrenzfall mit dem Betrag des magnetischen Dipolmoments $\mu_{mag,0} = \sqrt{J(J+1)}g_J^2\mu_B^2$ durch

$$\overline{\langle \mu_{mag,z} \rangle} = \zeta \frac{\mu_{mag,0}^2}{k_B T_{rot}} B_z \quad (3.16)$$

mit $\zeta = 2/9$ für sphärische Cluster gegeben ist. Die Magnetisierung des fest gebundenen magnetischen Dipols kann dann zusätzlich eine Verschiebung des Molekularstrahls hervorrufen, indem der Einfluss des Magnetfelds die Rotationsbewegung der Cluster stört. Ein wichtiges Detail für die Interpretation der Stern-Gerlach Experimente im Ergebnisteil ist allerdings, dass sich durch die endliche Feldstärke eine nicht einheitlichen Verteilung der z -Komponente des magnetischen Dipols ergibt.⁸⁵ Einzelne Cluster im Ensemble werden demnach unterschiedlich durch das Feld abgelenkt und es kommt im Rahmen dieses Modells zu einer ausgeprägten Verbreiterung des Molekularstrahls.

Für vernachlässigbare magnetische Anisotropie kann die Kugel als idealer Paramagnet behandelt werden, dessen Energie nicht von der Ausrichtung des magnetischen Dipols im körperfesten Koordinatensystem abhängt. Durch die im Festkörper vorhandene Wechselwirkung des elektronischen Drehimpulses mit dem Wärmebad der Phononen kann der Erwartungswert des magnetischen Dipolmoments im thermodynamischen Gleichgewicht berechnet werden. Mit der Zustandssumme Z bezogen auf die quantenmechanisch erlaubten Werte von $J_z = -J, -J+1, \dots, +J$

$$Z = \sum_{J_z=-J}^{J_z=J} \exp(g_J \mu_B J_z B_z / k_B T) \quad (3.17)$$

ergibt sich mit der Boltzmannkonstante k_B und $x = g_J \mu_B B_z / k_B T$ für den Erwartungswert

$$\langle J_z \rangle = \frac{\sum J_z \exp(x J_z)}{\sum \exp(x J_z)} = 1/Z \cdot \frac{\partial Z}{\partial x}. \quad (3.18)$$

Daraus folgt dann letztlich die Brillouin-Funktion $B_J(y)$, welche die Temperaturabhängigkeit der z -Komponente des magnetischen Dipolmoments mit $y = xJ = g_J \mu_B J B_z / k_B T$ beschreibt²⁷

$$\langle \mu_{mag,z} \rangle = \left(\frac{2J+1}{2J} \coth \left[\frac{2J+1}{2J} y \right] - \frac{1}{2J} \coth \left[\frac{y}{2J} \right] \right) g_J \mu_B J = B_J(y) g_J \mu_B J. \quad (3.19)$$

In Molekularstrahlen, die durch Überschalllexpansion gebildet werden, sind typischerweise die Freiheitsgrade der Cluster untereinander nicht im thermischen Gleichgewicht. Während Translations- und Rotationsfreiheitsgrade stark durch die adiabatische Expansion gekühlt werden, ist der Einfluss auf die Vibrationstemperatur gering (siehe Abschnitt 2.1) und somit gilt $T_{trans} < T_{rot} < T_{vib}$.⁶⁴ Für im Molekularstrahl näherungsweise isolierte, nicht rigide Cluster, wird T_{vib} als relevante Temperatur herangezogen. Diese Annahme stützt sich zum einen auf die in der Literatur übliche Herangehensweise.^{51,56,86} Es hat sich aber vor allem in den temperaturabhängigen Experimenten an Mn/Sn_N gezeigt, dass dies bei Clustern mit angeregten Vibrationen offensichtlich eine gute Näherung ist. Denn durch Berücksichtigung der Besetzungszahlen der Vibrationszustände für verschiedene Vibrationstemperaturen zeigt sich, dass der vibrationsangeregte Teil von Clustern im Ensemble stets mit vernachlässigbarer Verbreiterung des Strahlprofils in Richtung des Feldgradienten abgelenkt wird. Die Verschiebung dieser Fraktion kann quantitativ anhand des magnetischen Dipolmoments und der Vibrationstemperatur beschrieben werden.⁶⁸ In den hier durchgeführten Experimenten mit maximalem $J = S = 5/2$ und $B_z \approx 1.5$ T ist mit den Vibrationstemperaturen $T_{vib} > 20$ K das Verhältnis von magnetischer zu thermischer Energie $y < 0.25$. Aus den zwei ersten Gliedern der Reihenentwicklung von Gleichung 3.19 ergibt sich somit für $y \ll 1$ der Hochtemperaturgrenzfall für die z -Komponente des magnetischen Dipolmoments²⁷

$$\langle \mu_{mag,z} \rangle = \frac{g_J^2 \mu_B^2 J(J+1) B_z}{3k_B T_{vib}} = \frac{\mu_{mag,0}^2 B_z}{3k_B T_{vib}}. \quad (3.20)$$

Dies entspricht bis auf einen Faktor 2/3 dem Erwartungswert des Ensembles in Gleichung 3.16, mit dem Unterschied, dass im paramagnetischen Grenzfall jeder einzelne Cluster im Molekularstrahl den gleichen Erwartungswert $\langle \mu_{mag,z} \rangle$ hat. In Analogie zur einheitlichen Verschiebung des Molekularstrahls durch das elektrische Feld aufgrund der isotropen elektrischen Polarisierbarkeit (mit verschwindendem permanenten elektrischen Dipolmoment), resultiert auch der paramagnetische Grenzfall in einem in Richtung zunehmender Feldstärke verschobenen Strahlprofil, ohne eine Verbreiterung des Strahlprofils hervorzurufen. Es ist allerdings bislang nicht eindeutig geklärt, wie sich mit diesem Modell die Erhaltung von Energie und Gesamtdrehimpuls bei isolierten Clustern in der Gasphase vereinbaren lässt. Im ausgedehnten Festkörper ist ein Austausch der magnetischen Energie mit thermischer Energie aus dem Wärmebad des quasi-kontinuierlichen Phononenspektrums möglich und durch die Übertragung von Drehimpulsen zwischen den elektronischen Freiheitsgraden und der Rotation des makroskopischen Festkörpers ist die Drehimpulserhaltung gewährleistet, was durch den Einstein-de Haas-Effekt experimentell belegt werden konnte.⁸⁷ Kleine Cluster, wie die hier behandelten, haben dagegen ein diskretes Spektrum der Vibrations- und Rotationszustände. Es ist anzunehmen, dass ein direkter resonanter Transfer der sich ändernden magnetischen Energie und des Drehimpulses auf die verbleibenden Freiheitsgrade in den meisten Fällen bei nur schwach angeregten Vibrationen nicht möglich sein sollte.⁵⁷ Die experimentell beobachteten Strahlverschiebungen weisen jedoch darauf hin, dass selbst einfach angeregte Vibrationsmoden eine Kopplung von Spin- und Rotationsfreiheitsgraden hervorrufen und somit die Magnetisierung des Molekularstrahls ermöglichen.^{67,68}

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit werden im folgenden Kapitel 4 in Form der bereits veröffentlichten bzw. eingereichten Artikel diskutiert. Um allerdings ein drittes wichtiges Modell zur Beschreibung der magnetischen Strahlablenkung einzuführen, und das magnetische Verhalten des Anteils nicht rigider Cluster im Ensemble zu verdeutlichen, werden vorab in Abbildung 3.1 die Verteilungsfunktion des magnetischen Dipolmoments (a) und die Strahlprofile (b) von Mn@Sn₁₂ gezeigt. Die in (b) abgebildeten Strahlprofile wurden bei einer Düsentemperatur von 50 K aufgenommen. Dies entspricht einer Situation, in der ungefähr die Hälfte der Cluster rigide ist, die andere Hälfte einen angeregten Vibrationszustand besetzt, wobei nur solche Vibrationsmoden gezählt werden, die eine Aufspaltung der d-Orbitale am Mn bewirken.⁶⁷ Durch temperaturabhängige Strahlprofilmessungen

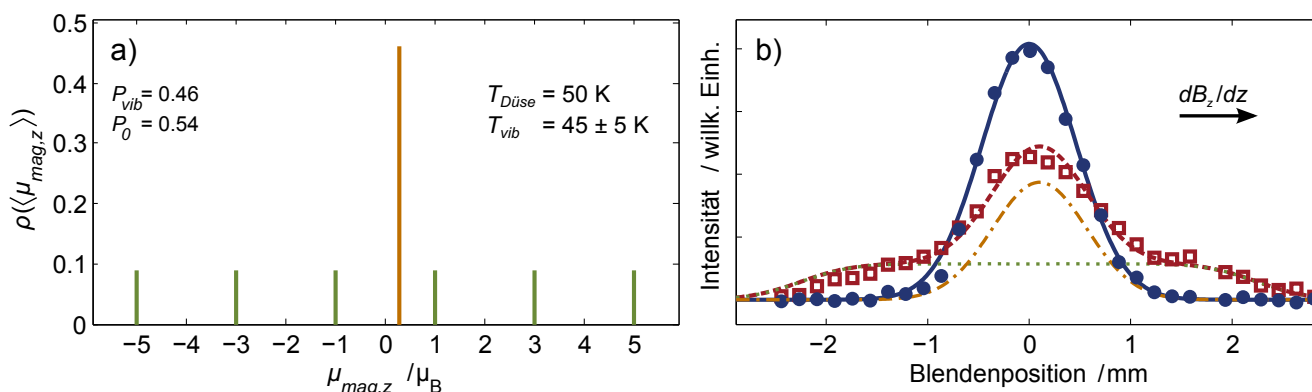


Abbildung 3.1: a) Verteilungsfunktion des magnetischen Dipolmoments von Mn@Sn_{12} bei ca. 50 K und b) die entsprechenden Strahlprofile ohne Feld (blaue Punkte und blaue durchgezogene Linie) und mit magnetischem Feld (rote Quadrate und rot gestrichelte Linie). Der im Vibrationsgrundzustand vorliegende Anteil an Clustern (P_0) zeigt quasi-atomares Verhalten in Analogie zu einem Atom mit $S = 5/2$ (grüne Linien in (a)). Der Anteil an Clustern mit angeregten Vibrationsmoden (P_{vib}) zeigt paramagnetisches Verhalten (orangefarbene Linie in (a)). Das Strahlprofil bei eingeschaltetem Feld (rot gestrichelte Linie) lässt sich als Summe dieser beiden Fraktionen beschreiben, die jeweils durch Faltung des Strahlprofils ohne Feld (blaue Linie) mit der entsprechenden Verteilungsfunktion zustandekommen (siehe Gleichung 3.4). Die Anteile des Strahlprofils mit Feld sind in den jeweiligen Farben wie die zugrundeliegenden Anteile der Verteilungsfunktion dargestellt.

konnte an dieser Clusterspezies die Bedeutung der molekularen Vibrationen bezüglich des Ablenkverhaltens im inhomogenen Magnetfeld experimentell nachgewiesen werden. Im Vibrationsgrundzustand zeigt der Cluster aufgrund seiner besonderen Symmetrie superatomares paramagnetisches Verhalten, in vollkommener Analogie zu einem isolierten Atom mit einer elektronischen Gesamtspinquantenzahl $S = 5/2$. Entsprechend dem grün gepunkteten Anteil in 3.1 (b) bzw. der zugrundeliegenden Verteilungsfunktion (grüne Linien) in (a), wird der Molekularstrahl durch den Feldgradienten in $2S + 1$ Komponenten aufgespalten, die sich aus den quantisierten z -Komponenten des Elektronen-Spins ergeben (siehe Gleichung 3.14, wobei mit $L = 0$ für die bei Mn^{2+} halb besetzten d-Zustände $J_z = S_z$ folgt). Sind allerdings Vibrationsmoden angeregt, die eine Aufspaltung der (Spin-)Orbitale der d-Elektronen am Mangan bewirken, wird dieser Anteil der Cluster einheitlich in Richtung zunehmender Feldstärke abgelenkt, entsprechend dem orangefarbenen Anteil in Abbildung 3.1 (a und b). Für die Berechnung der Ablenkung der thermisch angeregten Cluster wird Gleichung 3.20 angewendet. Das gemessene Strahlprofil mit Magnetfeld (rote Quadrate) entspricht dann in sehr guter Übereinstimmung der Summe dieser beiden Komponenten, wobei die Vibrationstemperatur der Cluster im Ensemble hier neben der Verschiebung der orangefarbenen Komponente vor allem das Verhältnis der Anteile rigider (superatomarer) Cluster (P_0) und thermisch angeregter (paramagnetischer) Cluster (P_{vib}) bestimmt. Die in Abschnitt 2.1 gezeigte Korrelation der Vibrationstemperatur mit der Düsentemperatur wurde durch Variation des Parameters T_{vib} anhand dieses Modells aufgezeigt,⁶⁸ wobei sich für die hier gezeigte Messung die beste Übereinstimmung mit $T_{vib} \approx 45 \pm 5\text{ K}$ ergibt.

Die übrigen Mn/Sn_N Cluster zeigen ebenso paramagnetisches Verhalten entsprechend Gleichung 3.20, wenn Vibrationsmoden angeregt sind. Allerdings hat die geringere Symmetrie der rigiden Spezies bei tiefen Temperaturen entscheidenden Einfluss darauf, wie die Cluster mit dem inhomogenen Magnetfeld wechselwirken. In der Literatur wird ausgiebig untersucht und diskutiert, ob Cluster in Molekularstrahlexperimenten als rigide angenommen werden können oder Vibrationsmoden merklich angeregt sein müssen, um ein paramagnetisches Verhalten der Cluster zu erklären.^{50,51,55,57,86,88–92}

Während die bisher beschriebenen Modelle eine Strahlverschiebung rigider Cluster nur mit ausgeprägter Verbreiterung des Strahlprofils zulassen, wurde von W. A. de Heer für die Deutung der Stern-Gerlach-Experimente an isolierten kleinen Alkaliclustern ein Modell entwickelt, das die adiabatische Magnetisierung rigider Cluster deuten kann.^{49,50} Dieses wurde später von X. Xu *et al.* herangezogen, um die Magnetisierung kalter Co_N Cluster zu interpretieren.^{55,57,93} Bei diesem mikroskopischen Modell werden die Cluster als molekulare Systeme behandelt, was im Bereich weniger Atome eine realistischere Interpretation erlaubt als die Annahme eines kleinen Festkörpers, da eine geringe räumliche Ausdehnung im Widerspruch zur den üblichen Modellen der Festkörper steht, die auf periodischen Randbedingungen basieren.⁷⁹ Vor allem erlaubt dieses Modell, die Experimente ohne vermeintliche Verletzung der fundamentalen Erhaltungssätze zu erklären.

Die rigiden Cluster haben diskrete Rotationszustände, deren Energiewerte E_{rot} im feldfreien Raum zunächst durch die Theorie des starren Rotators^{71,94} beschrieben werden können. Ein Magnetfeld bewirkt durch die Zeeman-Energie einen linear von J_z und B_z abhängigen Beitrag zur Gesamtenergie ε der Cluster ($E_{e,v}$ entspricht dem vom Feld unabhängigen elektronischen Beitrag sowie der Nullpunktsenergie der Vibrationen), so dass gilt

$$\varepsilon = E_{e,v} + E_{rot} + g_J \mu_B J_z B_z. \quad (3.21)$$

Die Energie eines Clusters in Abhängigkeit des Magnetfeldes erhält durch den Zeemaneffekt eine konstante Steigung $g_J \mu_B J_z$, die entsprechend dem Vorzeichen von J_z positiv oder negativ sein kann. Eine entscheidende Rolle hat nun die Kopplung der Rotation mit dem elektronischen Drehimpuls der Cluster, wobei die Komponente des Gesamtdrehimpulses entlang der Feldrichtung durch $J'_z \hbar = J_z \hbar + R_z \hbar$ gegeben ist. Diese Kopplung bedeutet in der Regel nur eine kleine Korrektur für die Gesamtenergie der Zustände,⁹⁵ so dass diese in guter Näherung als entkoppelt betrachtet werden können, sofern kein weiterer Zustand mit gleichem Gesamtdrehimpuls bezüglich der Feldrichtung mit ähnlicher Energie vorliegt. Folglich sind die Quantenzahlen R_z und J_z der schwach gekoppelten Drehimpulse fernab von Bereichen, wo solch eine Quasientartung auftritt, gute Quantenzahlen. Das heißt sie beschreiben Erhaltungsgrößen.⁹⁶ Aufgrund des Zeeman-Effekts kann es aber bei bestimmten Feldstärken $B_{z,Kreuzung}(f, g)$ zu Kreuzungspunkten der entkoppelten Zustände f, g kommen (siehe Abbildung 3.2 (a)). Hier sind die jeweiligen z -Komponenten von Elektronen- und Rotations-Drehimpuls aufgrund der Kopplung selbst keine Erhaltungsgrößen mehr. Während die z -Komponente des Gesamtdrehimpulses stets eine Erhaltungsgröße bleibt, führt die Drehimpulskopplung zu einer Abstoßung zwischen den Energieniveaus der gekoppelten Zustände.^{55,57} Die Erscheinung solcher gemiedenen Kreuzungen bedeutet folglich, dass simultan die z -Komponenten der Rotation und des elektronischen Drehimpulses der Zustände f und g ineinander übergehen, also nach dem Durchlaufen des Bereichs von $B_{z,Kreuzung}(f, g)$ formal $J_{z,f} \leftrightarrow J_{z,g}$ und $R_{z,f} \leftrightarrow R_{z,g}$ geschrieben werden kann (siehe Abbildung 3.2 (a)). Folgen die Cluster adiabatisch den gekoppelten Zuständen, bedeutet dies eine Umkehrung des magnetischen Dipolmoments, ohne dass dabei ein thermisch angeregter Übergang stattfindet. Da Kreuzungen nur zwischen Zuständen mit gleichem J'_z verboten bzw. gemieden sind, bleibt dabei die z -Komponente des Gesamtdrehimpulses und die Gesamtenergie erhalten.

Während des Eintritts in den Magneten ändert sich B_z von 0 auf 1.5 T, wobei die Cluster den gekoppelten Zuständen näherungsweise adiabatisch folgen und eine große Anzahl an gemiedenen Kreuzungen passieren. Aufgrund der schnellen Fluktuationen der z -Komponente des magnetischen Dipolmoments ist das gemittelte magnetische Dipolmoment entlang der Feldachse $\langle \mu_{mag,z} \rangle$ daher während des Feldeintritts klein. Wie in Abbildung 3.2 (b) für einige tief liegende Zustände ($R = 0$ bis 5) zu sehen ist, ergibt sich aber bereits über den kleinen Bereich der Flussdichte von ca. 10^{-2} T eine im Mittel negative Steigung für alle gekoppelten Zustände (rote Linien). Wie im Folgenden näher beschrieben wird, nimmt der Betrag der mittleren Steigung für Ausgangszustände mit größeren Rotationsenergien ab. Sofern gemiedene Kreuzungen auftreten, haben aber alle gekoppelten Zustände, gemittelt über einen ausreichend großen Bereich der Flussdichte, eine negative Steigung, was einer Nettoausrichtung des magnetischen Dipolmoments entlang der Feldachse entspricht. Ein wesentlicher Punkt ist nun, dass sich die von den Clustern wahrgenommene Flussdichte nach dem Eintritt in den Magneten auch während der Passage durch den Bereich mit $B_z \approx 1.5$ T leicht ändert. Das Intervall von B_z , das dabei durchlaufen wird, kommt aufgrund der bereits im Magnetfeld auftretenden Ablenkung der Cluster zustande und beträgt üblicherweise nur einige mT. Liegen die gemiedenen Kreuzungspunkte allerdings dicht genug beieinander, so dass jeder Ausgangszustand eine

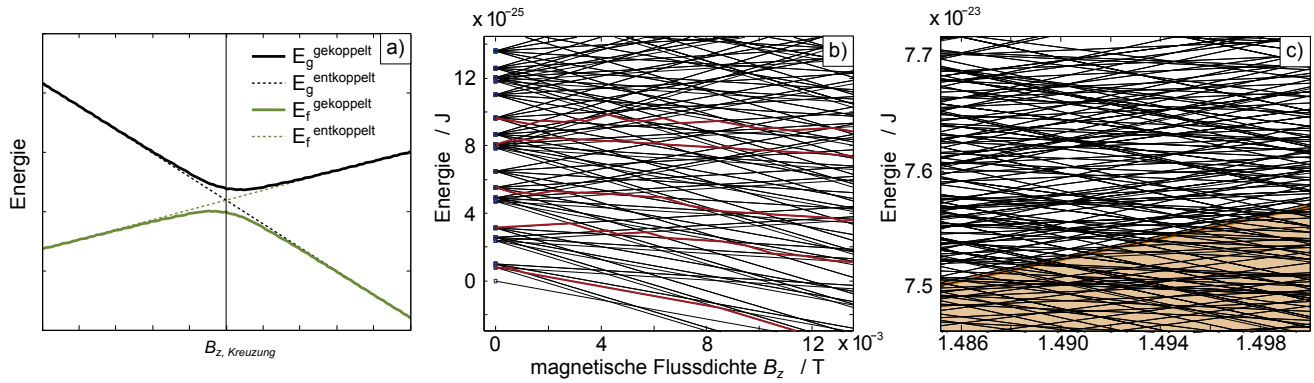


Abbildung 3.2: a) Durch die Kopplung der Rotation mit dem elektronischen Drehimpuls sind Kreuzungen mit gleichen z -Komponenten des Gesamtdrehimpulses $J'\hbar$ gemieden. Die Komponenten der magnetischen Dipolmomente der beiden Zustände f und g in Feldrichtung entsprechen der negativen Steigung im Diagramm. Vor und hinter den gemiedenen Kreuzungen entsprechen die Dipolmomente näherungsweise den entkoppelten Zuständen (gestrichelte Linien). Im Kreuzungsbereich ändert sich der Wert des magnetischen Dipolmoments der gekoppelten Zustände (durchgezogene Linien). b) Zur Verdeutlichung des Effektes der gemiedenen Kreuzungen sind exemplarisch für einen symmetrischen Rotor (Rotationskonstanten $A = 5.9 \cdot 10^7$ Hz, $B = C = 1.5 \cdot A$, zur Definition der Rotationskonstanten siehe [94]), mit $J = S = 5/2$ die Summen aus Rotations- und Zeeman-Energie für die Zustände mit $R = 0$ bis $R = 5$ gezeigt, wobei für alle gezeigten Zustände $J'_z = J_z + R_z = -3/2$ gilt, also alle Kreuzungen gemieden werden. Einige gekoppelte Zustände sind rot dargestellt. Unabhängig von der z -Komponente beim Feldeintritt zeigen alle Zustände bereits nach 10^{-2} T eine negative Steigung, das zeitlich gemittelte magnetische Dipolmoment ist also entlang des Feldes ausgerichtet. c) Rotations-Zeemandiagramm für den gleichen Rotor wie in (b), allerdings mit $J'_z = +14.5$ und für den Bereich maximaler Flussdichte, die im Spalt zwischen den Polschuhen auf die Cluster wirkt. Der entkoppelte Zustand mit $R = 12$, $R_z = 12$ und $J_z = 5/2$ ist als orange Linie hervorgehoben. Da für die Drehimpulse $|R_z| \leq R$ und $|J_z| \leq J$ gilt, existieren keine tiefer liegenden Zustände mit $J_z = J$, die mit den anderen Zuständen mit $J'_z = +14.5$ wechselwirken können, während diese nach oben hin nicht begrenzt sind. Unterhalb dieser Linie (hell orange unterlegter Bereich) können Zustände mit $J_z = 5/2$ nicht mehr zum zeitlich gemittelten Dipolmoment beitragen, wodurch die mittlere z -Komponente des Dipolmoments dann vergleichsweise schnell ansteigt.

Vielzahl an (gemiedenen) Kreuzungspunkten durchläuft, ergibt sich auch hier als Mittelwert über die Flugzeit durch die Ablenkeinheit eine Ausrichtung des magnetischen Dipolmoments entlang der z -Achse und alle Cluster werden in Richtung des Feldgradienten abgelenkt.

Dass die gekoppelten Zustände im Mittel stets negative Steigungen haben und somit $\langle \mu_{mag,z} \rangle > 0$ ist, liegt zum einen an der von der Quantenzahl R abhängigen Zahl an Rotationszuständen $N(R) = (2R + 1)^2$.⁹⁴ Dadurch tragen höherliegende Ausgangszustände stärker bei und ein beliebiger entkoppelter Ausgangszustand wird mit einer größeren Wahrscheinlichkeit von höherliegenden Zuständen gekreuzt. Die Ableitung dieser Zustände nach der Feldstärke muss stets kleiner sein, da sich die Zustände (im Bereich $B_z > 0$) andernfalls nicht kreuzen würden. Daraus ergibt sich immer eine höhere Wahrscheinlichkeit, dass eine gemiedene Kreuzung in einen Zustand mit negativer Steigung mündet. Das ist in Abbildung 3.2 (b) an den Rotationszuständen mit $R = 0$ bis $R = 5$ für einen symmetrischen Rotor mit $J = S = 5/2$ verdeutlicht. Für das mittlere magnetische Dipolmoment (die negative Ableitung der Energie nach der Flussdichte) der gekoppelten Zustände (rote Linien) ergibt sich dadurch eine Netto-Ausrichtung entlang des Feldes und die Fluktuationen der z -Komponente führen über die Flugzeit durch den Magneten mit erhöhter Wahrscheinlichkeit zu einer Ablenkung der Cluster in Richtung des Feldgradienten.

Das Verhältnis der Anzahl von Mikrozuständen mit der Rotationshauptquantenzahl $R + 1$ zu dem benachbarten, tieferliegenden Multiplet der Zustände mit R entspricht dabei

$$\omega(R) = \frac{N(R+1)}{N(R)} = \frac{(2(R+1)+1)^2}{(2R+1)^2}. \quad (3.22)$$

Diese Funktion nähert sich von $\omega = 9$ für $R = 0$ mit steigendem R asymptotisch dem Wert 1 und es ergibt sich z.B. bei $R = 60$ der Wert $\omega \approx 1.033$. Dadurch nimmt die mittlere z -Komponente des magnetischen Dipolmoments für Zustände mit großem R , die bei hohen Rotationstemperaturen stärker besetzt sind, ab. In Analogie zu den Gleichungen 3.19 und 3.20 ergibt sich somit für ein thermisch besetztes Ensemble rotierender, rigider Cluster ein temperaturabhängiger Erwartungswert für die z -Komponente des magnetischen Dipolmoments, der allerdings nun von der Rotationstemperatur der Cluster bestimmt wird.

Neben der Anzahl von Mikrozuständen eines gegebenen Rotationszustandes ist zu beachten, dass generell der tiefste Rotationszustand der mit $R = 0$ ist, während nach oben hin prinzipiell keine Begrenzung auftritt. Zustände mit positiver Steigung der Energie in Abhängigkeit der magnetischen Flussdichte (negativer Wert der z -Komponente des magnetischen Dipolmoments) können folglich ab einer gewissen Feldstärke nicht mehr zum gemittelten Dipolmoment beitragen. Die Anzahl an tieferliegenden Zuständen mit gleichem J'_z nimmt dann rapide ab. Für eine gegebene Quantenzahl J'_z können wegen $R_z = J'_z - J_z$ aufgrund der Bedingungen $|R_z| \leq R$ und $|J_z| \leq J$ Zustände mit $R < J'_z - J$ nicht wechselwirken. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 3.2 (c) dargestellt. Die orangefarbene Linie entspricht dem niedrigsten entkoppelten Zustand, der die hier angenommene z -Komponente des Gesamtdrehimpulses $J'_z = +14.5$ mit $J_z = 5/2$ aufweisen kann. In dem hell orange unterlegten Bereich und darunter können dann nur noch Zustände mit $J_z \leq 3/2$ zum gemittelten magnetischen Dipolmoment beitragen. Damit wird $\langle \mu_{mag,z} \rangle$ folglich größer.

Die Rotationszustände werden bei der Überschallexpansion zunächst ohne den Einfluss des Magnetfelds besetzt. Für eine hohe Besetzung tiefliegender Rotationszustände, was einer kleinen Rotationstemperatur entspricht, haben dann alle Cluster schon bei vergleichsweise kleinen Feldstärken das maximale magnetische Dipolmoment erreicht. Der Erwartungswert des magnetischen Dipolmoments in Feldrichtung ist dann für alle Cluster durch $\langle \mu_{mag,z} \rangle = g_J \mu_B J$ gegeben, gemäß einer Sättigung der Magnetisierung. Zustände mit größeren Rotationsenergien wiederum müssen tendenziell zunächst viele gemiedene Kreuzungen durchlaufen, bis keine tieferliegenden Zustände zu weiteren gemiedenen Kreuzungspunkten führen und dann ebenfalls die maximale negative Steigung erreicht ist. Qualitativ entspricht dies dem Magnetisierungsverhalten, das durch Gleichung 3.19 beschrieben wird. Kleine Feldstärken bzw. hohe Temperaturen bewirken eine geringe mittlere Ausrichtung des magnetischen Dipolmoments, die durch den Hochtemperaturgrenzfall der Brillouinfunktion beschrieben werden kann. Sehr hohe Feldstärken bzw. tiefe Temperatur bewirken eine vollkommene Ausrichtung der magnetischen Dipolmomente entlang des Magnetfelds, so dass $\langle \mu_{mag,z} \rangle = g_J \mu_B J$ resultiert, entsprechend $B_J(y \rightarrow \infty) = 1$ (siehe Gleichung 3.19).^{27,55,57} Neben diesen beiden Grenzfällen konnte gezeigt werden, dass die anhand dieses Modells berechnete durchschnittliche Magnetisierung im gesamten Bereich von y in sehr guter Näherung durch die Brillouinfunktion beschrieben wird.⁵⁷

Im Rahmen dieses Modells führt eine große Dichte an gemiedenen Kreuzungen bei kleiner Feldstärke zu dem selben Erwartungswert für die z -Komponente des magnetischen Dipolmoments wie in Gleichung 3.20, allerdings tritt nun anstelle der Vibrationstemperatur die Rotationstemperatur der Cluster auf.^{55,57} Voraussetzung für die Kopplung des elektronischen Drehimpulses mit der Rotation der rigiden Cluster ist jedoch zunächst die verringerte Symmetrie durch die molekulare Umgebung, weshalb das Auftreten gemiedener Kreuzungen empfindlich von der Topologie der Cluster abhängt. Mit der Ausnahme des Clusters Mn@Sn_{12} , in dessen Zentrum aufgrund der ikosaedrischen Symmetrie keine Nullfeldaufspaltung und dadurch auch keine Wechselwirkung des elektronischen Drehimpulses mit den Rotationsfreiheitsgraden erfolgt,⁶⁷ lässt sich somit selbst im Grenzfall rigider Cluster eine Nettomagnetisierung des Molekularstrahls erklären. Entscheidend für die Stärke der möglicherweise immer noch vorhandenen Verbreiterung des Molekularstrahls im Magnetfeld, aufgrund nicht einheitlicher Verschiebung der Cluster im Ensemble, ist dann die Dichte gemiedener Kreuzungen. Diese hängt neben der Topologie, die sich auch auf die Energieeigenwerte des Rotors auswirkt, von der Multiplizität M der im Magnetfeld aufgespaltenen

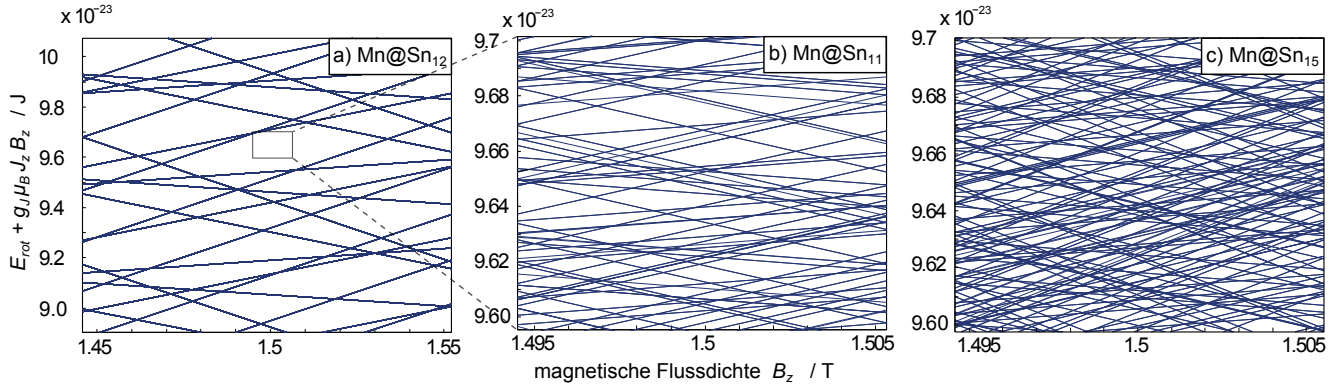


Abbildung 3.3: Summe aus Rotations- und Zeemanenergie für a) Mn@Sn_{12} (sphärischer Rotor mit $S = 5/2$), b) Mn@Sn_{11} (symmetrischer Rotor mit $S = 3/2$) und c) Mn@Sn_{15} (asymmetrischer Rotor mit $S = 5/2$). Die Rotationsenergie wird im Modell des starren Rotators berechnet, für (a) und (b) ergeben sich analytische Ausdrücke. Für (c) werden die Rotationszustände durch Diagonalisieren der Rotations-Hamilton-Matrix in der Basis der Zustände des symmetrischen Rotors berechnet.⁹⁴ Gezeigt sind jeweils Bereiche von B_z die ungefähr dem im Experiment durchlaufenen Bereich entsprechen, der sich aus der Ablenkung der Cluster beim Durchqueren des Magneten ergibt. Dieser ist bei dem superatomaren Cluster Mn@Sn_{12} deutlich größer, angedeutet durch die graue Box in (a).

Mikrozustände des elektronischen Drehimpulses ab. Für Cluster mit kleinem elektronischen Drehimpuls $J \hbar$ ergibt sich somit entsprechend $M = 2J + 1$ eine vergleichsweise kleine Dichte an Kreuzungspunkten, die stark von der Struktur des Rotationsspektrums beeinflusst wird.

In Abbildung 3.3 werden die Rotations-Zeeman-Diagramme von Mn@Sn_{12} , Mn@Sn_{11} und Mn@Sn_{15} gezeigt, um den Einfluss der Topologie und Spin-Multiplizität auf das Verhalten rigider Cluster im Magnetfeld zu veranschaulichen. Ein sphärischer Rotor wie Mn@Sn_{12} mit $S = 5/2$ hat sogar in dem deutlich größeren Bereich (verdeutlicht durch die graue Box in Abbildung 3.3 (a)) nur eine vergleichsweise kleine Dichte an Kreuzungspunkten. Um das quasi-atomare Verhalten des Clusters mit der beobachteten Aufspaltung in diskrete Komponenten des Molekularstrahls hervorzurufen, ist es jedoch erforderlich, dass keiner der Kreuzungspunkte gemieden ist. Denn würden die Cluster im Ensemble im Mittel nur einen einzigen gemiedenen Kreuzungspunkt durchlaufen, käme es zum Verlust der diskreten räumlichen Aufspaltung, da die Kraft beim Durchqueren des Magneten nicht konstant wäre. Der Cluster Mn@Sn_{11} mit $S = 3/2$ ist ein symmetrischer Rotor und das Spektrum der Rotationsenergien ist daher bereits komplexer (Abbildung 3.3 (b)). Trotz der geringeren Spin-Multiplizität von $2S + 1 = 4$ ist die Dichte an Kreuzungspunkten bereits deutlich größer als im Fall des sphärischen Rotors. Die Dichte gemiedener Kreuzungen nimmt für den asymmetrischen Cluster Mn@Sn_{15} mit $S = 5/2$ aufgrund der zusätzlichen energetischen Aufspaltung der Rotationszustände mit unterschiedlichen Beträgen der Projektion des Drehimpulses auf das körperfeste Koordinatensystem und der (im Vergleich zu Mn@Sn_{11}) erhöhten Spin-Multiplizität weiter zu. Somit ist zu erwarten, dass der Molekularstrahl asymmetrischer Rotoren wie Mn@Sn_{15} auch im rigiden Grenzfall, aufgrund der hohen Dichte gemiedener Kreuzungspunkte, eine Ablenkung in Richtung zunehmender Feldstärke erfährt, wobei allenfalls eine geringe Verbreiterung des Molekularstrahls auftreten sollte. Symmetrische Cluster wie Mn@Sn_{11} , insbesondere in elektronischen Grundzuständen mit kleiner Spin-Multiplizität, durchlaufen während der Passage durch den Magneten nur eine begrenzte Anzahl an gemiedenen Kreuzungen. Es kann davon ausgegangen werden, dass nicht alle Cluster im Ensemble eine ausreichend große Zahl von gemiedenen Kreuzungspunkten beim Durchqueren des Magneten passieren, so dass nicht alle Cluster gleich abgelenkt werden. Während einige der rigiden Cluster nur geringfügig in Richtung des Gradienten abgelenkt werden sollten, kann für einen Teil der Cluster eine deutlich größere Ablenkung in beide Richtungen erfolgen.

4 Ergebnisteil

Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen und deren Diskussion besteht aus den in diesem Abschnitt vorgelegten Veröffentlichungen.

In der ersten Arbeit werden bereits Ergebnisse von Stern-Gerlach-Experimenten insbesondere für die beiden Cluster Mn@Sn_{12} und Mn@Sn_{13} diskutiert und zusätzlich Strahlprofilmessungen von Mn@Sn_{15} gezeigt. Aus den Strahlprofilmessungen dieser Cluster werden die magnetischen Dipolmomente extrahiert. Hier wird bereits eine Temperaturabhängigkeit des Verhaltens im inhomogenen Magnetfeld beobachtet, jedoch waren zu dieser Zeit Messungen nur bei $T_{\text{Düse}} \geq 55 \text{ K}$ möglich. In dem Artikel wird die Anwendbarkeit aller oben angesprochenen Modelle zur Interpretation der Stern-Gerlach-Experimente diskutiert. Besonders interessant war die Beobachtung, dass sich Mn@Sn_{12} bei 55 K in sehr guter Übereinstimmung mit der Annahme großer Anisotropie beschreiben lässt, während Mn@Sn_{13} paramagnetisches Verhalten zeigt. Die Einflüsse der deutlich von der Clustergröße abhängigen Vibrationsspektren werden hier bereits in Erwägung gezogen.

- U. Rohrmann, S. Schäfer, R. Schäfer, "Size- and Temperature-Dependent Magnetic Response of Molecular Cage Clusters: Manganese-Doped Tin Clusters", *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, 113, 12115.

In der zweiten Veröffentlichung wird die Anwendbarkeit der bei quantenchemischen Rechnungen an Systemen schwerer Elemente weit verbreiteten Pseudopotential-Näherung (effektive Kern-Potentiale) für die Berechnung der magnetischen Suszeptibilität bzw. Magnetisierbarkeit untersucht. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die im Rahmen dieser Näherung angepassten Basissätze zu nicht vernachlässigbaren Fehlern führen, insbesondere im paramagnetischen Anteil der Magnetisierbarkeit. Dies führt zu Problemen, die sich nur sicher umgehen lassen, indem die Rechnungen unter Einbeziehung aller Elektronen (engl. all-electron calculations) durchgeführt werden. Jedoch sind die Magnetisierbarkeiten, wie bereits erwähnt, für offenschalige Systeme in der Regel ein vernachlässigbarer Anteil zur magnetischen Suszeptibilität und somit für die Interpretation der Stern-Gerlach-Experimente an den Mangan-dotierten Clustern nicht von Bedeutung.

- P. Schwerdtfeger, B. Assadollahzadeh, U. Rohrmann, R. Schäfer, J. R. Cheeseman, "Breakdown of the pseudopotential approximation for magnetizabilities and electric multipole moments: Test calculations for Au, AuF, and Sn_n cluster ($n \leq 20$)", *Journal of Chemical Physics* **2011**, 134, 204102.

Im Rahmen der Kooperation mit Prof. Dr. P. Schwerdtfeger wurden die Topologien der Mangan-dotierten Zinncluster mit 9 – 18 Zinnatomen durch den Einsatz eines genetischen Algorithmus in Verbindung mit Dichtefunktionaltheorie genauer untersucht. Dadurch konnte die in der Einleitung erwähnte Tendenz zur Bildung endohedraaler Strukturen grundsätzlich bestätigt werden. In sehr guter Übereinstimmung zur Annahme, dass die geringe Intensität von Mn/Sn_9 im Massenspektrum auf die geringe Größe des Sn_9 -Käfigs zurückgeführt werden kann, hat sich anhand der theoretischen Untersuchungen bereits gezeigt, dass hier das Manganatom zwar ebenfalls in der Nähe des Schwerpunkts vorliegt, die Käfigstruktur aber aufbricht. Neben der Topologie der Cluster wurde insbesondere der energetisch tiefstliegende elektronische Spinzustand der Cluster untersucht. Während alle untersuchten Cluster im Rahmen der quantenchemischen Studien entweder $S = 3/2$ oder $S = 5/2$ Grundzustände haben, hat die Wahl des Dichtefunktionalen einen wichtigen Einfluss auf die relative Energie der Spinzustände. In einigen Fällen kann dies dazu führen, dass sich in Abhängigkeit des Funktionalen unterschiedliche Grundzustände ergeben. Auch die dielektrischen Eigenschaften sowie die Vibrationsmoden in der Näherung des harmonischen Oszillators wurden berechnet und für die zwei folgenden Publikationen herangezogen.

Durch weitreichende Optimierungen des experimentellen Aufbaus war es letztlich möglich, die magnetischen Ablenkexperimente bei deutlich tieferen Düsentemperaturen durchzuführen und Messzeiten von über 1 h zu erreichen, wodurch eine weitaus höhere Anzahl einzelner Punkte des Strahlprofils aufgenommen werden konnte. Dadurch wurde der superatomare Charakter des paramagnetischen Mn@Sn_{12} Clusters nachgewiesen. In der dritten Veröffentlichung wird ausschließlich diese Clusterspezies behandelt und die Bedeutung der Symmetrie

des Zinnkäfigs diskutiert. Anhand temperaturabhängiger Experimente wird in Verbindung mit dem berechneten Vibrationsspektrum der Einfluss angeregter Vibrationsmoden auf das Verhalten im inhomogenen Magnetfeld analysiert.

- U. Rohrmann, R. Schäfer, "Stern-Gerlach Experiments on Mn@Sn₁₂: Identification of a Paramagnetic Superatom and Vibrationally Induced Spin Orientation" *Physical Review Letters* **2013**, *111*, 133401.

Im Rahmen der vierten Publikation wird die Topologie der Cluster auch experimentell durch die genannten Stark-Experimente und den Vergleich mit den berechneten dielektrischen Eigenschaften erörtert. Die verifizierten Clusterstrukturen sowie die berechneten Vibrationsspektren werden systematisch zur Deutung der Stern-Gerlach-Experimente herangezogen. Für eine Vielzahl der untersuchten Cluster ist es möglich, die mittels genetischem Algorithmus gefundenen Isomere mit den im Rahmen dieser Experimente gemessenen dielektrischen Eigenschaften zu verifizieren. Durch die Korrelation der Vibrationsanregung, die sich aus der Vibrationstemperatur der Cluster und deren individuellen Vibrationsspektren ergibt, kann zunächst gezeigt werden, dass das Modell einer paramagnetischen Kugel für die Fraktion der Cluster, die nicht im Vibrationsgrundzustand vorliegen, angewendet werden kann. Bei hohen Düsentemperaturen sind näherungsweise alle Cluster im Ensemble in angeregten Vibrationszuständen und es ergibt sich eine vernachlässigbare Verbreiterung des Strahlprofils. Die Verschiebung des Strahlprofils lässt sich dann zur Bestimmung des magnetischen Dipolmoments heranziehen, indem im Hochtemperaturgrenzfall der Brillouin-Funktion die Vibrationstemperatur der Cluster berücksichtigt wird. Bei sehr kleinen Vibrationstemperaturen ist zu erwarten, dass bei einigen der Cluster ein merklicher Anteil des Ensembles im Vibrationsgrundzustand vorliegt und es tritt dann für jede Spezies eine Verbreiterung des Strahlprofils auf. Die Resultate der magnetischen Strahlablenkung im Grenzfall rigider Cluster werden explizit für Mn@Sn₁₂ (sphärischer Rotor), Mn@Sn₁₁ (symmetrischer Rotor) und Mn@Sn₁₅ (asymmetrischer Rotor) im Rahmen des Modells gemiedener Kreuzungen analysiert. Cluster mit hoher Symmetrie bzw. kleiner Spin-Multiplizität bedingen eine niedrige Dichte von Kreuzungspunkten im Rotations-Zeeman-Diagramm. Dies führt dazu, dass ein Teil der Cluster auch entgegen der Richtung des Feldgradienten abgelenkt wird und die Strahlprofile durch das Magnetfeld deutlich verbreitert werden. Cluster mit geringer Symmetrie (asymmetrische Rotoren) werden wiederum auch im Vibrationsgrundzustand ausschließlich in Richtung des Feldgradienten abgelenkt. Da bei den experimentell realisierten Vibrationstemperaturen zu erwarten ist, dass im Fall von Mn@Sn₁₅ auch bei $T_{Düse} = 16$ K ($T_{vib} = 28$ K) nur ca. 20 % im Ensemble rigide sind, kann nicht ermittelt werden, ob hier die Verbreiterung des Strahlprofils im rigiden Grenzfall ebenfalls vernachlässigbar ist, was für sehr hohe Dichten gemiedener Kreuzungen erwartet wird. Die Verbreiterung des gemessenen Strahlprofils wäre dann eine Folge der Überlagerung von rigiden und nicht-rigiden Clustern. Die Verschiebung der nicht rigiden Cluster ist proportional zu $1/T_{vib}$ während sie für rigiden Cluster mit hoher Kreuzungsdichte proportional zu $1/T_{rot}$ sein sollte.

- U. Rohrmann, P. Schwerdtfeger, R. Schäfer, "Atomic domain magnetic nanoalloys - interplay between molecular structure and temperature dependent magnetic and dielectric properties in manganese doped tin clusters" *Physical Chemistry Chemical Physics*, eingereicht.

Size- and Temperature-Dependent Magnetic Response of Molecular Cage Clusters: Manganese-Doped Tin Clusters

Urban Rohrmann, Sascha Schäfer,[†] and Rolf Schäfer*

Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt, Petersenstrasse 20, 64287 Darmstadt, Germany

Received: June 30, 2009; Revised Manuscript Received: August 31, 2009

Endohedral clusters, formed by incorporating a single Mn atom into a cage of tin atoms, have been generated in the gas phase. Mass spectrometry reveals that a cage size of 10 tin atoms is necessary for the efficient incorporation of one Mn atom. Some of the cluster compounds with one Mn atom attached to the tin clusters display large intensities compared to the pure tin clusters, indicating that the compound clusters are particularly stable. The manganese-doped tin cluster assemblies Mn@Sn₁₂, Mn@Sn₁₃, and Mn@Sn₁₅ have been further analyzed within a molecular beam magnetic deflection experiment. Interestingly, although the effect of the magnetic field on the behavior of Mn@Sn₁₂ is quite different from that of Mn@Sn₁₃ and Mn@Sn₁₅, the magnetic dipole moments are the same within the uncertainty of the measurements. Magnetic dipole moments have been found in close agreement with the spin quantum number $S = 5/2$ predicted by theory for Mn@Sn₁₂, indicating that the magnetic moment of the Mn atom is not quenched. This supports the idea that within a tin cluster cage a single Mn atom can be encapsulated, resulting in the formation of endohedral clusters consisting of a central Mn²⁺ ion surrounded by a particularly stable Zintl-ion cage Sn_N²⁻. The observed molecular beam profiles indicate that at a nozzle temperature of 55 K the magnetic moment is strongly locked to the molecular framework of Mn@Sn₁₂; in contrast, the magnetic moment of Mn@Sn₁₃ and Mn@Sn₁₅ tends to align with the magnetic field. The experiments therefore demonstrate that the size of a presumably nonmagnetic cluster cage might have a fundamental influence on the magnetization dynamics of paramagnetic species. The influence of vibrational excitation on the Stern–Gerlach profile of Mn@Sn₁₂ is further analyzed, and it is shown that the behavior of Mn@Sn₁₂ at elevated nozzle temperatures changes continuously toward a nonlocked moment, pointing to size- and temperature-dependent magnetization dynamics.

Introduction

Metal-encapsulated clusters of heavy group 14 elements have received much attention very recently, because some of these cluster compounds are particularly stable and therefore suitable for the assembly of larger aggregates.^{1–9} From a theoretical point of view, the quasiaromaticity of the Sn₇²⁻ and Pb₇²⁻ cages and their relationship with the fullerenes has been pointed out.^{2–4,10,11} Recently, the influence of various dopant atoms on the structure and magnetism of the compound clusters was investigated for several tin cages, and it is predicted theoretically that Mn@Sn_N species are promising candidates for the formation of paramagnetic endohedral cluster compounds.^{10,12} An electron transfer from the central manganese atom to the tin cage is expected, resulting in the formation of a central Mn²⁺ ion surrounded by a particularly stable Zintl-ion cage. It is theoretically predicted that the magnetism of the dopant atom is not quenched. Hence a total magnetic moment for the doped cluster with a magnitude of 5.9 μ_B is expected, corresponding to a total spin quantum number $S = 5/2$. Therefore, we have investigated the formation of manganese-doped tin clusters experimentally. The experiments allow us not only to observe which requirements the size of the Sn cages has to meet for the incorporation of one Mn

atom, but also to study the magnetism of the doped clusters within a molecular beam magnetic deflection experiment.

Results and Discussion

Mass Spectrometry. In Figure 1 fractions of time-of-flight (TOF) mass spectra of pure and Mn-doped Sn_N clusters ($N = 6–17$) are shown. The Sn_N clusters were generated from a pure tin rod, whereas the Mn-doped Sn_N clusters were formed by laser vaporization of a mixed Mn:Sn target. For the experiments presented here, a target with an atomic Mn:Sn ratio of 5:95 was used. In the photoionization mass spectrum obtained from the vaporization of the Mn:Sn target, additional signals between the mass peaks of the pure tin clusters appear. These signals are due to the formation of compound clusters with one Mn atom attached to the tin clusters Sn_N. In order to highlight the pick-up of a single Mn atom, it is shown in the inset of Figure 1, how the intensity fraction f of the doped tin clusters changes with cluster size N . Even if one has to be very careful in the interpretation of the observed intensities, the experiments indicate undoubtedly that a tin cluster size of 10 atoms is necessary to attach a single Mn atom. The enhanced intensities observed for some of the doped tin clusters Mn@Sn_N, even for a target with a large excess of tin, indicate particularly stable manganese-doped tin cluster compounds for $N > 11$. Since the pick up of a single Mn atom requires a minimum size of 10 tin atoms, this leads to the presumption that the Mn atom is not incorporated into the cage of the tin clusters, nor exohedrally attached to the tin clusters, but endohedrally encapsulated,

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: schaefer@cluster.pc.chemie.tu-darmstadt.de.

[†] Present address: Arthur Amos Noyes Laboratory of Chemical Physics, California Institute of Technology, Mail Code 127-72, 1200 East California Boulevard, Pasadena, CA 91125.

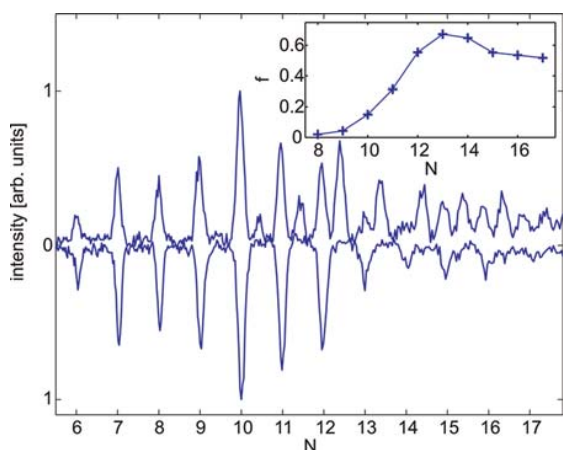


Figure 1. Fraction of time-of-flight mass spectra of pure (lower part) and Mn-doped (upper part) tin clusters. Doped clusters were produced by evaporation of a Mn-doped tin rod (5 at. %). The nozzle temperature of the cluster source was held at 55 K. The formation of singly doped tin clusters is clearly seen. The inset shows the fraction f of Mn-doped species Mn@Sn_N , i.e., the intensity i of the species Mn@Sn_N divided by the sum of intensities of the pure and doped species, depending on the number of tin atoms N . The intensity i of a specific cluster size is obtained from the integrated mass peaks.

because otherwise one would expect that also smaller tin clusters were able to pick up a Mn atom. This idea is strongly supported from quantum chemical investigations of Mn@Sn_N .¹⁰ Since according to Wade's Rules,¹³ cluster-cages with $2N + 2$ binding electrons can be described as closo-clusters, the donation of two electrons from the dopant-atom leads to the formation of a particularly stable Zintl-ion cluster cage with $2N + 2$ electrons and an endohedrally encapsulated Mn^{2+} cation, whereby the Zintl-ions might form closed polyhedra with triangular faces (delta-hedra).¹³ The unusual stability of Sn_7^{2-} has also been confirmed from mass spectroscopic investigations of $[\text{Al@Sn}_{12}]^+$ and photoelectron spectroscopy of $[\text{K@Sn}_{12}]^{-5,7}$ and $[\text{M@Sn}_{12}]^-$ with $\text{M} = \text{Cu}$ and several other 3d-transition-metals and f-block elements.¹²

Magnetic Deflection Study. Experimental Beam Deflection Profiles at $T_{\text{nozzle}} = 55$ K. In order to corroborate the predicted electronic structures of these compound clusters, we investigated the influence of an inhomogeneous magnetic field on the clusters in the molecular beam and compared the extracted magnetic moments with theoretical predictions.

The dynamics of the magnetic moments of clusters in inhomogeneous fields can be described by two limiting cases: If clusters possess a permanent magnetic moment locked to the molecular framework of the cluster, the magnetic field causes a broadening of the molecular beam,¹⁴ while for clusters that have the moment uncoupled from the geometrical structure spin-relaxation is observed, a phenomenon formally similar to the paramagnetic behavior of isolated spins in condensed phases. The broadening of the molecular beam as a consequence of the magnetic moment may be totally absent if spin-relaxation occurs, but manifests in a deflection of the molecular beam toward high field.^{15,16}

These two limiting cases have also been observed for the deflection of particles with an electric dipole moment in an inhomogeneous electric field. While for electric dipole moments it is obvious that the locking of the moment is connected to the rigidity of the clusters' structure and that for floppy clusters

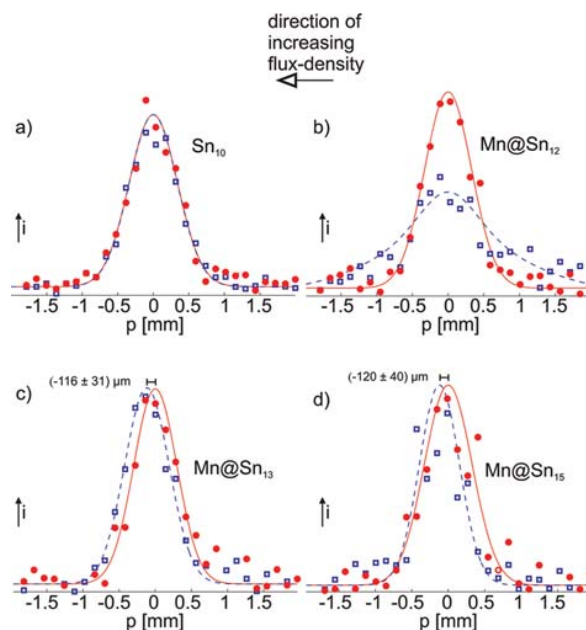


Figure 2. Molecular beam profiles, i.e., the signal intensity i depending on the slit position p , of Sn_{10} (a), Mn@Sn_{12} (b), Mn@Sn_{13} (c), and Mn@Sn_{15} (d), each without (dots) and with (squares) an applied deflection field of 1.6 T at 55 K nozzle temperature. In the case of Mn@Sn_{12} a broadening is observed, indicating a locked magnetic moment, whereas for Mn@Sn_{13} and Mn@Sn_{15} only a net deflection is visible, which corresponds to a Langevin-like behavior. The solid line in each case is obtained by fitting eq 4 to the measured data points without field. The dashed lines in parts a, c, and d are also gaussians fitted to the data points with the magnetic field turned on. In part b the dashed line is derived from eq 3 with a value of $\mu_z = 4.4 \mu_B$.

the time-averaged permanent dipole moment might vanish,¹⁷ the dynamics of magnetic dipoles is more complicated to understand and still under discussion. For example, excited vibrations have been considered as possible reasons for spin-relaxation as well as avoided crossings of the Zeeman-levels caused by spin-rotation-coupling.^{15,16} Whatever might be the reason for spin-relaxation, in an inhomogeneous magnetic field a magnetic dipole moment manifests either in a broadening or a deflection of the molecular beam. In Figure 2 profiles of the molecular beam are presented with and without a magnetic field for Mn@Sn_N clusters with $N = 12, 13, 15$ and as a reference also for Sn_{10} . Since Sn_{10} is predicted to be in a singlet electronic ground-state,^{18,19} no effect is expected, which is confirmed by the experiment. In contrast to pure tin clusters, doping with a single Mn atom results in a significant effect. For Mn@Sn_{12} a broadening caused by the magnetic field is observed, while Mn@Sn_{13} and Mn@Sn_{15} are only deflected toward high magnetic field. Both observations point to the presence of a magnetic dipole moment for the manganese-doped clusters. Therefore, it is apparent that the magnetic behavior of the clusters is not only very sensitive to the presence of Mn atoms, but also to the size of the tin cluster cage. The quantitative analysis of the measured molecular beam profiles is still delicate; however, the two limiting cases of locked-spin (a) and paramagnetism (b) are considered here. Obviously, for Mn@Sn_{12} the magnetic dipole moment appears to be locked; on the contrary, the magnetic dipole moment of Mn@Sn_{13} and Mn@Sn_{15} is essentially free to relax in the magnetic field.

(a) Mn@Sn_{12} . To discuss the measured beam deflection profiles for locked moments, a perturbation analysis is done, which is valid in the low magnetic field limit. Cui et al. found

for Sn_{12}^{2-} and $\text{Mn}^{2+}@\text{Sn}_{12}^{2-}$ a ground state structure with icosahedral symmetry (I_h), i.e., a spherical rotor. Assuming the clusters can be treated as rigid, spherical rotors, first order perturbation theory allows us to determine the magnetic moment from the observed beam broadening (adiabatic rotor treatment).¹⁴ The deflection d of a cluster in a given quantum state $|n\rangle$

$$d = -\frac{A}{mv^2} \cdot \frac{\partial B_z}{\partial z} \cdot \mu_z = -\frac{\gamma}{mv^2} \cdot \mu_z \quad (1)$$

then depends on the mass m and velocity v of the cluster, the component of the magnetic moment in field-direction μ_z corresponding to the quantum state $|n\rangle$, and an apparatus constant $\gamma = A \cdot \partial B_z / \partial z$, which is determined by calibration with the Bi atom (see Experimental Section). A in turn is given by the geometry of the apparatus, i.e., the length of the pole-faces and the distance between the magnet and the detector. In order to extract the magnetic moment from the beam profiles, the high temperature limit or weak field approximation is considered. In this case the distribution of the z -component of the magnetic moment, as shown in ref 14, is given by

$$\rho(\mu_z) \approx \frac{1}{2\mu_0} \ln(\mu_0 / |\mu_z|) \quad (2)$$

In order to extract the magnitude of the magnetic moment μ_0 from the measured beam profile $\Phi_B(z)$ with the magnetic field applied, one has to convolute $\rho(\mu_z)$ with the molecular beam profile without magnetic field $\Phi_0(z)$

$$\Phi_B(z) = \int \rho(\mu_z) \cdot \Phi_0(d - z) d\mu_z \quad (3)$$

wherein Φ_0 is given to a very good approximation by a Gaussian

$$\Phi_0(z) = \Phi_0(z = z_0) \cdot \exp\left(-\frac{(z - z_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4)$$

Here, $\Phi_0(z = z_0)$ and z_0 represent the height and the location of the maximum and σ^2 is the variance of the beam profile without magnetic field.

Before applying the adiabatic rotor model we must consider the validity of the weak field assumption, i.e., $\mu B_z \ll k_B T_{\text{rot}}$. Experimentally, it is found from electric deflection experiments that the rotational temperature for the jet expansion conditions used in the present experiments amounts to a few Kelvin.²⁰ Considering a magnetic moment of $5 \mu_B$ and a magnetic flux density of 1 T, it is found that $\mu B_z / k_B = 5.5 \text{ K} \approx T_{\text{rot}}$. If the condition of weak field is not satisfied, for locked-moments a strong asymmetry of the spatial distribution of the cluster beam is expected^{14,21} and indeed a small asymmetry in the measured beam profile is observable by comparing the left and right wings of the deflected profile (see Figure 2b). Even if the weak field assumption is not fully satisfied, from the fact that the beam profiles of $\text{Mn}@\text{Sn}_{12}$ still show a rather symmetric broadening, it is concluded that eq 3 still is a reasonable assumption to extract the magnitude of the magnetic moment μ_0 of $\text{Mn}@\text{Sn}_{12}$ from the measured beam profiles. To extract μ_0 from the experimental beam profiles using eqs 2 and 3, the magnitude of the magnetic moment was varied until the root-mean-square deviation between the measured field-broadened beam

profile and $\Phi_B(z)$ was minimized. The best fit is obtained for a magnetic moment of $(4.4 \pm 1.1) \mu_B$. An additional data set has been analyzed with this procedure, giving a magnetic moment of $(6.1 \pm 1.5) \mu_B$, i.e., the mean value of the magnetic moment is given by $5.3 \mu_B$ with a statistical uncertainty of $\pm 1.2 \mu_B$. Alternatively, it is also possible to extract the magnetic moment from the broadening of the molecular beam, i.e., from the change of the variance σ^2 , by fitting Gaussians to the data points with (σ_B^2) and without (σ_0^2) a magnetic field

$$\mu_0 = \frac{3mv^2}{\gamma} \sqrt{\frac{1}{2} \frac{1}{\sigma_0^2} - \frac{1}{\sigma_B^2}} \quad (5)$$

This is done for the data set shown in Figure 2b, and the magnetic moment obtained by this (numerically less consuming) procedure is $3.2 \mu_B$, indicating that for strong beam broadening this procedure underestimates the magnetic moment, since the beam profile deviates too much from a Gaussian. However, for small broadening this approach is acceptable²⁰ and the upper bounds for the magnitude of the magnetic moment of the pure tin clusters Sn_{10} obtained by this procedure amounts to $\mu_0 \leq (0.6 \pm 0.6) \mu_B$.

(b) $\text{Mn}@\text{Sn}_{13}$ and $\text{Mn}@\text{Sn}_{15}$. The average magnetic moment $\langle \mu_z \rangle$ of the ensemble of clusters displaying spin-relaxation is determined from the average deflection $\langle d \rangle$ (as calculated from the shift of the maxima of the gaussians applied to the beam profiles with and without magnetic field) via

$$\langle \mu_z \rangle = -\frac{mv^2}{\gamma} \langle d \rangle \quad (6)$$

For an ensemble of clusters possessing spin quantum number S , the magnetic field leads to a splitting into $2S + 1$ magnetic sublevels. However, unlike situations for magnetic atoms (see Experimental Section), the density of (ro)vibrational states in clusters is sufficiently large that transitions between the $2S + 1$ sublevels occur rapidly. If these transitions facilitate a thermal equilibrium among the $2S + 1$ Zeeman sublevels, then the ensemble of clusters will be magnetized with an average magnetic moment $\langle \mu_z \rangle$ as determined by the thermodynamic average of the z -components of the intrinsic magnetic moments

$$\langle \mu_z \rangle = \mu_0 B_S(x) \quad (7)$$

where $B_S(x)$ is the Brillouin function²² and $x = \mu_0 B_z / (k_B T_{\text{vib}})$. Since for the jet expansion conditions used in the present experiments the vibrational temperature of the ensemble of clusters is expected to be close to the nozzle temperature,²³ $x \ll 1$, and for $S \gg 1$ the average magnetic moment in field direction $\langle \mu_z \rangle$ varies quadratically with the magnitude of the magnetic moment (Curie law)

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{S + 1}{S} \cdot \frac{\mu_0^2}{3k_B T_{\text{vib}}} B_z \stackrel{S \gg 1}{\approx} \frac{\mu_0^2}{3k_B T_{\text{vib}}} B_z \quad (8)$$

The magnitude of the magnetic moment μ_0 of $\text{Mn}@\text{Sn}_{13}$ obtained with the Curie law from the data set shown in Figure 2 is $(6.7 \pm 1.6) \mu_B$. A second set results in a magnetic moment of $(7.6 \pm 1.8) \mu_B$; i.e., the mean value of μ_0 is $7.1 \mu_B$ with a estimated standard deviation of $1.5 \mu_B$. Interestingly, the

TABLE 1: Experimentally Obtained Magnetic Moments of the Observed Mn-Doped Cluster Species^a

	Mn@Sn ₁₂	Mn@Sn ₁₃	Mn@Sn ₁₅
$\mu_{0, \text{exp}} [\mu_B]$	5.3 ± 1.2	6.1 ± 1.3	5.2 ± 2.1
$\mu_{0, \text{theo}}^{24} [\mu_B]$	5.9		

^a For comparison, the value calculated by Kumar et al. for Mn@Sn₁₂ is also shown.

magnetic moment of Mn@Sn₁₂ is, within the experimental uncertainty, equal to the magnetic moment of Mn@Sn₁₃. Actually, the quality of the data sets for the other manganese-doped tin clusters was not good enough to extract magnetic moments for these clusters, Mn@Sn₁₅ being the only exception. Here also a deflection of the molecular beam toward high field becomes visible without broadening; i.e., behavior similar to Mn@Sn₁₃ is observed. The magnetic moment of Mn@Sn₁₅ obtained from two data sets is $(6.2 \pm 2.5) \mu_B$.

The observed magnetic moments for Mn@Sn_N with $N = 12, 13, 15$ are close to the value of $5.9 \mu_B$ predicted theoretically for Mn@Sn₁₂.²⁴ This is in accordance with the simple picture, that an electron transfer between the central Mn atom and the tin cluster cage takes place, leaving a high-spin Mn²⁺ ion and a 2-fold negatively charged tin cluster cage. Within this picture the magnetism of the doped cluster is due to the half-filled d-subshell of the central Mn²⁺ ion. For Sn₁₂²⁻ the calculations result in a closed-shell electronic structure;¹² i.e., the electrons have no net orbital angular momentum. Additionally, orbital magnetism is typically quenched for molecules and clusters;²⁵ i.e., the total angular momentum quantum number J is equal to the spin quantum number S . Therefore, the magnetic moment of the observed clusters belongs to an electronic state with a spin quantum number $S = 5/2$. In the derivation of eq 8 S was approximated to be very large (i.e., $S \gg 1$), which results in the Curie law. With a spin quantum number of $S = J = 5/2$, we correct the magnetic moment, if the values obtained by the Curie law are multiplied by $(S(S+1))^{1/2}$. The corrected values are shown in Table 1, nicely confirming the magnitude of the magnetic moment $\mu_0 = 2(S(S+1))^{1/2} \mu_B = 5.9 \mu_B$ predicted theoretically.

Spin Dynamics and Response of Mn@Sn₁₂ at $T_{\text{nozzle}} = 70, 80, 100$ K. Even if the experiments indicate that the picture of spin-only magnetic moment remains valid independent of the tin cluster size, the dynamics of the spin magnetic moments within the magnetic field depends strongly on the size of the tin cluster cage for fixed nozzle temperatures. In order to analyze this, one has to investigate the relaxation of the magnetic moment and the exception of Mn@Sn₁₂ in more detail.

The deflection experiment was therefore conducted also at elevated temperatures. Figure 3 shows the beam profiles of Mn@Sn₁₂ recorded at nozzle temperatures of 70 K (a), 80 K (b), and 100 K (c). As T_{nozzle} is increased, the intense broadening observed at $T_{\text{nozzle}} = 55$ K weakens, at 70 K the measured profile still shows some broadening, but at 80 and 100 K the response is merely given by a deflection toward high-field. The magnetic moment at 100 K can be extracted employing the paramagnetic model, giving $\mu_0 = (6.2 \pm 1.5) \mu_B$, in agreement with μ_0 extracted from the broadening at 55 K. Since $T_{\text{vib}} \approx T_{\text{nozzle}}$, it is concluded that if the vibrational temperatures rises above 70 K, Mn@Sn₁₂, formerly showing locked-spin behavior, now displays spin-relaxation. This demonstrates that the degree of thermal excitation is crucial to the paramagnetic behavior of isolated clusters (with only one magnetic atom). But the influence of the thermal excitation on the magnetic moment,

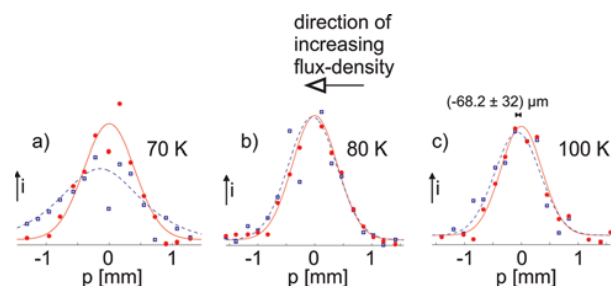


Figure 3. Molecular beam profiles of Mn@Sn₁₂ at 70 K (a), 80 K (b), and 100 K (c) nozzle temperature without (dots) and with (squares) an applied magnetic field. As the nozzle temperature is increased to 70 and 80 K, the broadening of the beam (compare with Figure 2b) gets weaker and is almost completely quenched at 100 K, showing merely a deflection of the beam profile without broadening.

giving rise to the temperature- and size-dependent magnetization dynamics, is still unclear.

The traditional explanation for this spin-relaxation has already been mentioned in the derivation of eq 8; i.e., the Brillouin- and Langevin-function results from the thermodynamic equilibrium of an ensemble of spins with a heat bath, suggesting that the spin thermally relaxes while being in the magnetic field. This implies thermal transitions between magnetic sublevels. However, for the thermal relaxation process to occur in isolated clusters, it is required that the heat bath is internal to the clusters. To be effective, the relaxation time needs to be short compared to the transition time through the magnet (about 100 μs in the present experiment). Therefore a large, thermally excited cluster may serve as a thermal bath for its own spin, particularly if many (ro)vibrational modes are excited. However, as a rule of thumb, if $T_{\text{nozzle}} \approx T_{\text{vib}} < T_{\text{Debye}}/N^{1/3}$,¹⁵ then most of the clusters are vibrationally not excited, and this picture should break down. For $\alpha\text{-Sn}$, T_{Debye} is 200 K,²² and in the limit of this simple scaling law, the clusters should not be excited very strongly. This discrepancy has led to the suggestion of another mechanism for the alignment of magnetic moments based on an avoided crossing model.^{15,16} Here the average magnetic moment $\langle \mu_z \rangle$ results from adiabatic processes of rotating and vibrating clusters in the magnetic field, which gives rise (in the weak field limit) to a Curie-like adiabatic response of the clusters. This is similar to electric deflection experiments, where it has been shown that rotation–vibration couplings, but also external perturbations due to collisions, can strongly influence the measured beam profiles, particularly of asymmetric rotors.^{26,27} The external perturbations lead to strongly chaotic behavior of the rotational motion, and in the limiting case the average value of the dipole moment on the axis of the electric field is the same for all molecules of one species and is given by linear response theory.²⁶ The challenge in applying this approach to the present observation is due to the differences observed for the magnetization dynamics of Mn@Sn₁₂ in contrast to Mn@Sn₁₃ and Mn@Sn₁₅. Therefore, the structures and vibrational spectra were calculated quantum chemically.

Quantum Chemical Study and Discussion

Within the Gaussian03 software package,²⁸ structure-optimization and harmonic vibrational-frequency analysis for the two species Mn@Sn₁₂ and Mn@Sn₁₃ were performed. Density functional theory calculations were done employing B3LYP-functionals and Stuttgart–Dresden–ECP and basis set. For Sn atoms only the valence electrons (5s² and 5p²) are considered explicitly, while on Mn the valence electrons (4s²3d⁵) and one

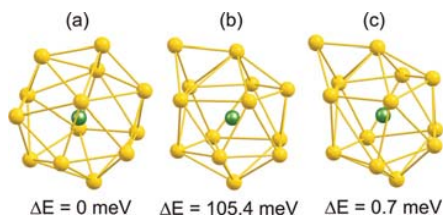


Figure 4. Proposed structures of manganese-doped tin cluster cages with 13 Sn atoms. For Mn@Sn₁₃ two (nearly) degenerate structures (a) and (c) were found as minima, and a transition state (b) is shown, connecting these two isomers.

TABLE 2: Lowest Vibrational Modes of Mn@Sn₁₂, Mn@Sn₁₃{1}, and Mn@Sn₁₃{2}

Mn@Sn ₁₂ ω [cm ⁻¹]	Mn@Sn ₁₃ {1} ω [cm ⁻¹]	Mn@Sn ₁₃ {2} ω [cm ⁻¹]
53.64	13.58	15.37
53.64	24.08	21.35
53.64	34.06	28.28
53.64	37.99	39.15
53.64	45.60	39.62

shell of inner electrons (3s² and 3p⁶) are taken into account for the calculations. In accordance with the results of Cui et al.,⁶ for the cluster containing 12 Sn atoms and a single Mn atom a structure with icosahedral symmetry is considered and optimized.

For Mn@Sn₁₃ we approached the problem of finding the global minimum by using two different starting structures. First, attaching an additional Sn atom above a triangular face of the icosahedron and subsequent optimization results in the structure Mn@Sn₁₃{1} (*C_s*) shown in Figure 4c. In contrast to this, we also used a starting structure corresponding to the proposed structure of the isoelectronic (BH)₁₃⁻ boranate (*C_{2v}*),²⁹ resulting in the structure Mn@Sn₁₃{2} (*C_{2v}*) shown in Figure 4a. This structure can be described as an edge-bridged icosahedron. The two optimized isomers found for the Mn@Sn₁₃ cluster show a difference in their zero-point energy of only about 0.7 meV; i.e., the two structures are quasidegenerate at our level of theory. Of course it is not certain that one of these isomers is the true ground-state structure; to stress this, a more thorough search by employing global optimization techniques, e.g., genetic algorithms, would have to be done.

Table 2 shows the lowest vibrational frequencies calculated for Mn@Sn₁₂ and Mn@Sn₁₃ within the harmonic approximation. The differences in the vibrational spectra show that the species containing 13 tin atoms is strongly excited vibrationally at $T_{\text{vib}} = 55$ K, in contrast to Mn@Sn₁₂. Therefore, the vibration/rotation coupling in Mn@Sn₁₂ might differ substantially from that of Mn@Sn₁₃, giving rise to the different spin dynamics observed. Alternatively, the differences observed in spin dynamics of Mn@Sn₁₂ and Mn@Sn₁₃ might result from an isomerization process. Therefore, a transition state (first order saddle point) was searched with the Gaussians Transit-Guided Quasi-Newton method, connecting the two considered isomers of Mn@Sn₁₃. The difference of the zero-point energies of the transition state (see Figure 4) and the ground-state structures is 105.4 meV at the above-mentioned level of theory. The time scale for the isomerization process can be evaluated with Eyring's theory,³⁰ neglecting differences in the rotational and vibrational partition functions. The first-order rate coefficient is calculated to 1000 s⁻¹, i.e., a time constant of 1 ms, for $T_{\text{vib}} = 55$ K. With an average beam velocity of 650 m/s and a pole-face-length of 8 cm the cluster is in the field for about 0.123 ms. For an effective spin-relaxation, the isomerization has to proceed fast, measured on the time scale of the transit through the magnet. Therefore, with the activation energy as

found by our calculations, the isomerization is not fast enough, and still a profound broadening would be expected. But if the activation energy is smaller by a factor of only 2, this would speed up the process by a factor of about 10⁴, so that it would serve effectively for relaxation. Also, the assumption of $T_{\text{vib}} \approx T_{\text{nozzle}}$ might not be completely satisfied because of insufficient equilibration in the cooling channel, speeding up the isomerization. However, for Mn@Sn₁₂ the situation should be vastly different. Here the energy barrier for isomerization of the icosahedral Mn@Sn₁₂ can be expected to be much higher, and therefore, the relaxation should start at even higher temperatures.

Though a different vibrational excitation of Mn@Sn₁₂ and Mn@Sn₁₃ can be considered as a possible reason for the observed differences in magnetization dynamics, both via isomerization reactions and rotation/vibration coupling, there is an alternative explanation based on the different symmetries of the two clusters. Mn@Sn₁₂ possesses icosahedral symmetry and is therefore a spherical rotor, whereas the two proposed isomers of Mn@Sn₁₃ with *C_{2v}* or *C_s* symmetry are asymmetric rotors. An important difference between these rotor types concerns their constants of motion, or, quantum mechanically speaking, their good quantum numbers. A spherical rotor with a locked magnetic moment in a magnetic field can be approximately described by good quantum numbers *K* and *M*,³¹ which describe the projection of its rotational angular momentum onto a body-fixed and laboratory-fixed axis, respectively. If the symmetry of the rotor is lowered to an asymmetric rotor, *K* is no longer a good quantum number. This leads to a high density of avoided crossings in the stark diagram, which can quench the molecular beam broadening, as it was shown for electric field deflection experiments.^{26,27,32,33} From the viewpoint of classical mechanics, however, a quantum system with a high density of avoided crossing corresponds to a classical system with a chaotic dynamics. Qualitatively, it is expected, *vide infra*, that a chaotic system is more ergodic than a system with some obvious constants of motions. But in the limit of complete ergodicity, the time-average of the magnetic moment $\langle \mu_z \rangle$ equals the ensemble average and is therefore the same for all clusters. Otherwise stated, all clusters undergo the same deflection and no beam broadening is observed.

Until now we have assumed that the orientation of the magnetic moment is locked to the structure of the clusters, which simplifies our treatment to the well-known models in electric field deflection experiments. However, it is known, especially from experiments on small ferromagnetic clusters, that often the spin is almost completely uncoupled from the cluster structure. Indeed, de Heer and co-workers^{15,16} can explain the field- and temperature-dependent deflection of small Co_{*N*} clusters in a simple model with essentially uncoupled spin and rotation. Only at energy level crossings a small spin-rotation coupling has to be considered, which again leads to a high density of avoided crossing with the same consequences as in the asymmetric rotor case, which was discussed above. The important quantity in their model is the ratio of the interaction energy of the magnetic moment with the external field compared to the rotational energy of the system. At low interaction energy, compared to the rotational energy, i.e., at low field strength or high rotational temperature, almost only a single-sided deflection of the molecular beam is observed, whereas in the case of an interaction energy comparable to the rotational energy, i.e., at low field strength or low temperatures, the molecular beam gets considerably broadened. So this would explain our finding of vanishing beam broadening with increasing temperature in the case of Mn@Sn₁₂. However, two points have to be mentioned,

which contradicts this viewpoint for our experiments. First, for Mn@Sn_{12} we observe both a deflection to higher and lower field with almost equal magnitude. In the case of Co_N clusters, only a single-sided deflection toward higher field strength is visible. Second, if we assume that Mn@Sn_{12} and Mn@Sn_{13} have the same magnetic moment and are equally thermalized to a specific rotational temperature, they should show a similar molecular beam deflection, which is not the case. This makes us believe that the mechanism, which controls the magnetization dynamics of small Co_N clusters,¹⁵ is not the important one in the MnSn_N system.

Finally, we want to discuss whether a difference in the magnetic anisotropy energy (MAE) between Mn@Sn_{12} and Mn@Sn_{13} might cause their different deflection behavior. For supported clusters it has been observed that MAE is heavily dependent on the size of the cluster as well as on the structure.³⁴ Therefore, one might speculate that the magnetic anisotropy energy of Mn@Sn_{12} is much higher than for the other observed species, causing the exceptional behavior of Mn@Sn_{12} . However, this is rather unexpected, since transitions to higher degrees of symmetry generally cause MAE to decrease.³⁵ A point that also causes confusion in this context is how the MAE of an icosahedral cluster can be described. Traditionally, MAE is connected to the zero-field-splitting of electronic states due to electric fields of the coordination sphere.³⁶ But it can be shown that the icosahedral field causes no splitting of 3d states.³⁵ So, within an icosahedral cluster in first order there should be hardly any preferred orientation of the spin, and the potential energy barriers in between should not be as high as in the less symmetric structures of the Sn_{13}^{2-} ion (“magnetically soft”).

Conclusion

In summary, we were able to show that in order to attach a manganese atom to a neutral tin cluster a critical size of 10 Sn atoms is required. This circumstance was linked to the perception that the doping atom is endohedrally enclosed by the tin cage. The doped clusters Mn@Sn_N with $N = 12, 13, 15$ were additionally investigated by a magnetic deflection experiment and the observed effect of the magnetic field on the spatial distribution was found to be in close agreement with a magnetic dipole moment of $5.9 \mu_B$ as theoretically predicted for Mn@Sn_{12} . Though the extracted magnetic moments of all three observed species are equal within the uncertainty of the measurement, their dynamic behavior in the magnetic field is vastly different. This is discussed by regarding differences in the vibrational spectra and isomerization dynamics of these clusters as well as by symmetry considerations.

Experimental Section

Cluster generation, mass spectrometry, and magnetic deflection experiments: Isolated clusters have been generated with a laser vaporization cluster source.³⁷ For that purpose, either a pure tin rod or doped tin rod with 5 at. % of manganese was used. The plasma, which has been created after the laser ablation, was cooled with an excess of gaseous helium so far that the formation of charged and neutral, pure and Mn-doped, tin clusters starts. Before the cluster–helium mixture is expanded into the high vacuum system through a nozzle, it enters a channel held at a constant temperature ($T_{\text{nozzle}} = 55, 70, 80$, and 100 K) in order to increase the sensitivity of the molecular beam magnetic deflection experiment and to reduce the flexibility and vibrational excitation of the clusters. The molecular beam then runs through two skimmers and two collimators before it reaches the magnetic field unit. With the analogue of

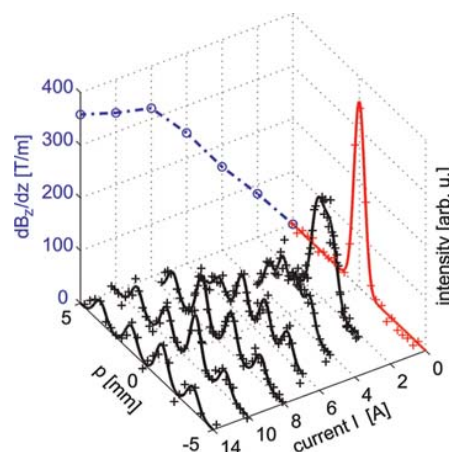


Figure 5. Calibration of the apparatus was done by use of the known Landé-factor of the Bi atom.⁴⁰ The figure shows beam profiles of Bi atoms as a function of rising current I . As a magnetic field is applied, the components of the beam with different magnetic quantum numbers m_J clearly separate. In the back on the left (blue circles), the obtained gradient of the magnetic flux density as function of the current is shown. For measurements of paramagnetic species also the magnetic flux density B_z is needed, which was measured with a hall-sensor. For the experiments in this paper, a current of 14 A is used, corresponding to $B_z = 1.63$ T and $\partial B_z / \partial z = 0.358$ T/mm.

the “two-wire field” a maximum magnetic flux density of 1.7 T can be achieved. After a second field-free length the clusters become photoionized by a pulse of an excimer laser ($\lambda = 157$ nm) and detected afterward with a time-of-flight (TOF) mass spectrometer. This results in the TOF mass spectra shown in Figure 1. For the magnetic deflection experiments, a small slit is additionally put into the molecular beam in front of the mass spectrometer. Now, depending on the slit position p , the intensity i of the various species was measured in the mass spectrometer with the magnetic field switched off and on. This yields the molecular beam profiles presented in Figures 2 and 3. Magnetic moments are either obtained from the beam broadening in a spherical rigid rotor approximation applying first-order perturbation theory for the Zeeman effect or from the beam deflection with the low-field limit of the Brillouin function, assuming that the vibrational temperature of the clusters is equal to the nozzle temperature.^{38,39} To derive absolute values for the magnetic moments, the apparatus has been calibrated with the well-known Landé-factor of the Bi atom,⁴⁰ and the velocities of the cluster species were determined. The corresponding beam profiles of an atomic Bi beam are shown in Figure 5.

The atomic beam is split into four components, resembling the $J = 3/2$ ground state of the Bi atom. The deflection of the different components of the Bi atom together with a measurement of the beam velocity allows for a determination of the gradient of the magnetic flux density. The strength of the magnetic field has been measured with a Hall sensor. The absolute error of the magnetic moments obtained within the rigid rotor approximation is about $\pm 4\%$, and the magnetic moments calculated from the beam deflection show a systematic error of $\pm 12\%$. The velocities of the molecular beam were determined by use of a shutter unit with an uncertainty of $\pm 3\%$. For the errors reported in Table 1 only the uncertainty of the experimental data was taken into account.

Acknowledgment. We acknowledge financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft by Grant SCHA885/7-2. We also thank Dr. Kathrin Hofmann for her assistance concerning the preparation of the manganese-doped tin targets.

References and Notes

- (1) Fässler, T. F.; Hoffmann, S. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6242.
- (2) Chen, Z.; Neukermans, S.; Wang, X.; Janssens, E.; Zhou, Z.; Silverans, R. E.; King, R. B.; von Rague Schleyer, P.; Lievens, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12829–12834.
- (3) Chen, D.-L.; Tian, W. Q.; Feng, J.-K.; Sun, C.-C. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 154313.
- (4) Chen, D.-L.; Tian, W. Q.; Feng, J.-K.; Sun, C.-C. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 8277.
- (5) Neukermans, S.; Janssens, S.; Chen, Z. F.; Silverans, R. E.; Schleyer, P. v. R.; Lievens, P. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 163401.
- (6) Cui, L.-F.; Huang, X.; Wang, L.-M.; Zubarev, D. Y.; Boldyrev, A. I.; Li, J.; Wang, L.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8390–8391.
- (7) Cui, L.-F.; Huang, X.; Wang, L.-M.; Li, J.; Wang, L.-S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10169–10172.
- (8) Esenturk, E. N.; Fetting, J.; Lam, Y.-F.; Eichhorn, B. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2184–2186.
- (9) Schäfer, S.; Schäfer, R. *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 1925.
- (10) Chen, X.; Deng, K.; Liu, Y.; Tang, C.; Yuan, Y.; Tan, X. W. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 94301.
- (11) Chen, X.; Deng, K.; Liu, Y.; Tang, C.; Yuan, Y.; Hu, F.; Wu, H.; Huang, D.; Tan, W.; Wang, X. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *462*, 275–279.
- (12) Cui, L.-F.; Huang, X.; Wang, L.-M.; Li, J.; Wang, L.-S. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 756–759.
- (13) Wade, K. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1.
- (14) Bertsch, G. F.; Yabana, K. *Phys. Rev. A* **1994**, *49*, 1930.
- (15) Xu, X.; Yin, S.; Moro, R.; de Heer, W. A. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 237209.
- (16) Xu, X.; Yin, S.; Moro, R.; de Heer, W. A. *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 054430.
- (17) Dugourd, P.; Rayane, R. A. D.; Benichou, E.; Broyer, M. *Phys. Rev. A* **2000**, *62*, 11201.
- (18) Schäfer, S.; Assadollahzadeh, B.; Schwerdtfeger, P. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12312.
- (19) Assadollahzadeh, B.; Schäfer, S.; Schwerdtfeger, P. *J. Comput. Chem., Early View* 2009.
- (20) Schäfer, S.; Schäfer, R. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 205211.
- (21) Bertsch, G.; Onishi, N.; Yabana, K. *Z. Phys. D* **1995**, *34*, 213.
- (22) Kittel, C. *Einführung in die Festkörperphysik*, 14. Auflage; Oldenbourg: München, 2006; p 133.
- (23) Collings, B.; Amrein, A. H.; Rayner, D. M.; Hackett, P. A. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4174.
- (24) Kumar, V.; Kawazoe, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 2677–2679.
- (25) Gerson, F.; Huber, W. *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*; Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- (26) Antoine, R.; Rahim, M. A. E.; Broyer, M.; Rayane, D.; Dugourd, P. *J. Chem. Phys. A* **2005**, *109*, 8507.
- (27) Carrera, A.; Mobbili, M.; Moriena, G.; Marceca, E. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *467*, 14.
- (28) Frisch, M. J.; et al. *Gaussian 03, Revision B.02*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 2003.
- (29) Brown, L. D.; Lipscomb, W. N. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2989.
- (30) Laidler, K. *Chemical Kinetics*, 3rd ed.; Harper Collins Publishers Inc.: New York, 1987.
- (31) The spin angular momentum can be neglected in our case since it is small compared to the rotational angular momentum.
- (32) Antoine, R.; Rahim, M. A. E.; Broyer, M.; Rayane, D.; Dugourd, P. *J. Chem. Phys. A* **2006**, *110*, 10006.
- (33) Farley, F. W.; McClelland, G. M. *Science* **1990**, *247*, 1572.
- (34) Gambardella, P.; Rusponi, S.; Veronese, M.; Dhesi, S. S.; Grazioli, C.; Dallmeyer, A.; Cabria, I.; Zeller, R.; Dederichs, P. H.; Kern, K.; Carbone, C.; Brune, H. *Science* **2003**, *300*, 1130.
- (35) McHenry, M. E.; O'Handley, R. C.; Dmowski, W.; Egami, T. *J. Appl. Phys.* **1987**, *61*, 4232.
- (36) van Wüllen, C. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 194109.
- (37) Schäfer, R.; Woenckhaus, J.; Becker, J. A.; Hensel, F. *Z. Naturforsch., A* **1995**, *50*, 445.
- (38) Schäfer, R.; Schlecht, S.; Woenckhaus, J.; Becker, J. A. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 471.
- (39) Schnell, M.; Herwig, C.; Becker, J. A. *Z. Phys. Chem.* **2003**, *217*, 1003.
- (40) Title, R. S.; Smith, K. F. *Phil. Mag.* **1960**, *60*, 1281.

JP906140B

Breakdown of the pseudopotential approximation for magnetizabilities and electric multipole moments: Test calculations for Au, AuF, and Sn_n cluster ($n \leq 20$)

Peter Schwerdtfeger,^{1,a)} Behnam Assadollahzadeh,² Urban Rohrmann,³ Rolf Schäfer,³ and James R. Cheeseman⁴

¹Centre for Theoretical Chemistry and Physics, New Zealand Institute for Advanced Study, Massey University Albany, Private Bag 102904, North Shore City, Auckland 0745, New Zealand, and Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Str., D-35032 Marburg, Germany

²Centre for Theoretical Chemistry and Physics, New Zealand Institute for Advanced Study, Massey University Albany, Private Bag 102904, North Shore City, Auckland 0745, New Zealand

³Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt, Petersenstr. 20, D-64287 Darmstadt, Germany

⁴Gaussian Inc., 340 Quinipiac St., Bldg. 40, Wallingford, Connecticut 06492-4050, USA

(Received 22 March 2011; accepted 26 April 2011; published online 23 May 2011)

The response of the electronic wavefunction to an external electric or magnetic field is widely considered to be a typical valence property and should, therefore, be adequately described by accurately adjusted pseudopotentials, especially if a small-core definition is used within this approximation. In this paper we show for atomic Au and Au⁺, as well as for the molecule AuF and tin clusters, that in contrast to the case of the static electric dipole polarizability or the electric dipole moment, core contributions to the static magnetizability are non-negligible, and can therefore lead to erroneous results within the pseudopotential approximation. This error increases with increasing size of the core chosen. For tin clusters, which are of interest in ongoing molecular beam experiments currently carried out by the Darmstadt group, the diamagnetic and paramagnetic isotropic components of the magnetizability tensor almost cancel out and large-core pseudopotentials do not even predict the correct sign for this property due to erroneous results in both the diamagnetic and (more importantly) the paramagnetic terms. Hence, all-electron calculations or pseudopotentials with very small cores are required to adequately predict magnetizabilities for atoms, molecules and the solid state, making it computationally more difficult to obtain this quantity for future investigations in heavy atom containing molecules or clusters. We also demonstrate for this property that all-electron density functional calculations are quite robust and give results close to wavefunction based methods for the atoms and molecules studied here. © 2011 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3591338]

I. INTRODUCTION

The pseudopotential (PP) approximation is the most widely used method for the computational study of heavy element containing compounds in the gas phase, solution, or the solid state.^{1–5} Despite the fact that relativistic perturbation operators probe the electronic wavefunction in the vicinity of the nucleus (the inner core K- and L-shell regions⁶), such effects can successfully be transferred into the valence region by carefully adjusting the pseudopotential parameters to the valence part of all-electron valence orbitals (shape-consistent pseudopotentials), or to the valence spectrum obtained from atomic relativistic all-electron calculations (energy-consistent pseudopotentials). It has been demonstrated many times that pseudopotentials produce bond distances, dissociation energies, and vibrational constants in excellent agreement with all-electron results, even for the heaviest elements in the periodic table,⁷ and that the errors induced by this approximation are much smaller than the usual electron correlation error in wavefunction based methods or the errors inherent

in commonly used density functionals.⁵ The performance of the pseudopotential approximation has been critically analyzed by many research groups over the past two decades and important questions about the core-valence separation, the nodeless structure of the pseudo-orbitals, the transferability to molecular systems, the overestimation of electron correlation effects, and the shift of scalar and spin-orbit relativistic operators into the valence region have been addressed accordingly.^{8–15}

It is obvious that typical core properties, such as electric field gradients, cannot be accurately described by nodeless pseudo-orbitals and that either the nodal inner structure of the valence orbitals has to be reintroduced by orthogonalization to a (pre-determined) core wavefunction,¹⁶ or completely avoided by using all-electron methods instead. Moreover, for certain properties the contributions originating directly from the core orbitals may not be negligible, even if a small-core (SC) definition is adopted within the pseudopotential approximation. In general, we refer to corelike operators if they behave like $r^{-n} \partial^m / \partial r^m$ ($n + m > 0$; r is the radial distance), where the r^{-n} operator weighs the inner part of the electronic (valence or core) wavefunction, and the

^{a)}Electronic mail: p.a.schwerdtfeger@massey.ac.nz.

TABLE I. Virial ratio $-\langle V \rangle / \langle T \rangle$, $\langle r^2 \rangle$ expectation value, electric field gradient q and static dipole polarizability α for the $1S$ state of Au^+ and the $2S$ state of Au at the NR and SR, AE, and PP Hartree-Fock level of theory. The $3D$ (d^9s^1) state is chosen for the field gradient of Au^+ to obtain a non-zero value. The nonrelativistic and relativistic small-core Stuttgart pseudopotentials for gold are used, and the Douglas-Kroll operator for the all-electron scalar relativistic calculations (see computational details). All values are given in a.u.

Atom	Property	NR-AE	SR-AE	NR-PP	SR-PP
Au^+	$-\langle V \rangle / \langle T \rangle$	2.000	1.677	3.909	3.921
	$\langle r^2 \rangle$	86.02	85.82	70.59	70.46
	α	10.87	11.77	10.25	11.82
	q	8.53	9.07	0.32	0.31
Au	$-\langle V \rangle / \langle T \rangle$	2.000	1.677	3.913	3.929
	$\langle r^2 \rangle$	116.4	108.5	100.9	93.05
	α	108.7	50.06	102.5	49.66

differential operator $\partial^m / \partial r^m$ is sensitive to regions where the wavefunction changes rapidly (i.e., the core region). From this definition the electric field gradient or relativistic perturbation operators, or even the kinetic energy operator, are corelike operators. Typical valence properties scale, such as r^n ($n > 0$), and weigh the outer part of the wavefunction, as in the case of polarizabilities, dipole moments, or higher multipole moments. This is best illustrated by a few examples obtained from atomic Hartree-Fock (HF) calculations for Au and Au^+ as listed in Table I.

The data show that the polarizabilities obtained by the pseudopotential approximation are in very good agreement with the all-electron results at both the nonrelativistic and the relativistic level of theory (the slight deviation in the nonrelativistic case is due to the fact that the nonrelativistic pseudopotential¹⁷ has not been adjusted to such high accuracy compared to the more recently developed relativistic Stuttgart (S) pseudopotentials^{3,18}). Clearly, the electric field gradients for the $3D$ state of Au^+ obtained by using the pseudopotential approximation are by an order of magnitude too small as one expects from such a typical core property using pseudo-orbitals, which are missing the inner nodal structure compared to the correct all-electron orbitals. It is also well known that the pseudopotential approximation does not fulfill the virial theorem, i.e., in the Hartree-Fock limit or for the exact wavefunction we have potential to kinetic energy ratio $-\langle V \rangle / \langle T \rangle = 2$. This is due to the missing core and core-valence contributions to the pseudo-valence Fock matrix and the lack of inner nodes of the (pseudo-)valence orbitals. In fact, the deviation from the virial theorem increases with increasing core, i.e., for the series of 19 valence electron Stuttgart pseudopotentials of the neutral group 11 elements we obtain $-\langle V \rangle / \langle T \rangle$ values of 2.501 for Cu , 3.579 for Ag , and 3.929 for Au . What might be surprising is, however, that there are significant deviations from the all-electron results for the electric quadrupole moment Q (for atoms $Q_{zz} = -e\langle r^2 \rangle / 3$, and $\langle r^2 \rangle$ is understood as the sum over all $\langle r_i^2 \rangle$ contributions, see equation below), which is considered to be a typical valence property. Here, we note that the quadrupole moment is directly related to the magnetizability ξ for a closed-shell atom by¹⁹ (we adopt atomic units

in the following)

$$\xi = - \frac{\partial^2 E(B_z)}{\partial B_z^2} \Big|_{B_z=0} = - \frac{1}{6} \sum_i \langle r_i^2 \rangle, \quad (1)$$

where B_z is the external magnetic field (induction) in z direction.

The interest in magnetic properties in molecules increased enormously over the past ten years especially for the design of single molecular magnets (SMM) with potential applications in quantum computing, high-density information storage, and magnetic refrigeration.²⁰ There is, however, a distinct lack of available accurate atomic and molecular static magnetizabilities from experiment or theory,²¹ in contrast to static electric dipole polarizabilities, which are known for almost the entire periodic table for the neutral elements and known to high accuracy for closed shell or single valence-electron atoms.²³ This is due to the fact that in general it is far more difficult to obtain accurate experimental isotropic magnetizabilities compared to the anisotropic part.²⁴ Further, on the theoretical side only in the past two decades have efficient methods been developed to include electron correlation in magnetic response calculations.^{28–30} Most applications are focused on molecules including light elements within a density functional approach,^{31–33} and only few papers report coupled cluster values for magnetizabilities^{28,33,36} or include relativistic effects for the heavier elements.^{21,22} For heavy elements it would, however, be desirable if the pseudopotential approximation could be used, especially in future solid-state calculations of magnetic susceptibilities. Therefore, in this paper we assess the reliability of the pseudopotential approximation for the magnetizabilities of Au^+ ($1S_0$), Au ($2S_{1/2}$), AuF ($1\Sigma^+$), and Sn_2 ($3\Sigma_g^-$) as prime test cases and extend our study to tin clusters. AuF was chosen as a closed-shell molecule with a ligand which strongly polarizes the core on the gold atom and relativistic effects are important,^{25–27} and Sn_2 is an open-shell molecule of current interest in molecular beam studies, and here we have two interacting core charge densities giving rise to a large electric quadrupole moment.

II. COMPUTATIONAL DETAILS

The diamagnetic and paramagnetic magnetizability tensor is defined as^{34,35}

$$\begin{aligned} \xi &= - \frac{\partial^2 E(\mathbf{B})}{\partial \mathbf{B}^2} \Big|_{\mathbf{B}=0} = \xi^{dia} + \xi^{para} \\ &= \frac{1}{4} \sum_i \langle 0 | \mathbf{r}_{iO} \mathbf{r}_{iO}^T - \mathbf{r}_{iO}^T \mathbf{r}_{iO} \mathbf{I}_3 | 0 \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{n \neq 0} \sum_i \frac{\langle 0 | \mathbf{r}_{iO} \times \mathbf{p}_i | n \rangle \langle n | (\mathbf{r}_{iO} \times \mathbf{p}_i)^T | 0 \rangle}{E_n - E_0}, \quad (2) \end{aligned}$$

where \mathbf{B} is the external magnetic induction vector, \mathbf{r}_i denotes the position of electron i with respect to the gauge origin O , \mathbf{I}_3 is the (3×3) unit tensor, \mathbf{p}_i is the momentum of electron i , and E_n are the (unperturbed) total energies of the states $|n\rangle$. The two expressions in Eq. (2) denote the diamagnetic (ξ^{dia}) and paramagnetic (ξ^{para}) magnetizability tensor,

respectively. Note that here we concentrate on the orbital-dependent Zeeman term and neglect spin-dependent paramagnetic contributions, which in principle need to be taken into account for unrestricted Hartree-Fock calculations where spin-contamination becomes large and for heavier elements with large spin-orbit coupling. However, for the comparison between all-electron and pseudopotential results it is sufficient to discuss the orbital-dependent Zeeman contribution only. To obtain the magnetizabilities from coupled perturbed Hartree-Fock or density functional calculations, we use the gauge independent atomic orbital approach³⁶⁻⁴³

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r}_i, \mathbf{B}) = \exp\left(-\frac{i}{2}(\mathbf{B} \times (\mathbf{R}_{\mu} - \mathbf{R}_O)) \cdot \mathbf{r}_i\right) \phi_{\mu}(\mathbf{r}_i, 0) \quad (3)$$

as implemented in GAUSSIAN09.⁴⁴ Here, the magnetic field dependent basis functions ϕ are situated at center \mathbf{R}_{μ} and the global gauge origin at \mathbf{R}_O . This gives rise to integrals which are detailed in Ref. 36. There exists some ambiguity in the definition of the paramagnetic part of ξ when magnetic field dependent functions are used.³⁶ Following Ref. 45, the diamagnetic and paramagnetic terms are defined as

$$\begin{aligned} \xi^{dia} &= \xi^{dia}(\text{c.m.}), \\ \xi^{para} &= \xi - \xi^{dia}(\text{c.m.}), \end{aligned} \quad (4)$$

where $\xi^{dia}(\text{c.m.})$ is the diamagnetic contribution defined in Eq. (2), computed without field dependent functions, using the center of mass (c.m.) as the gauge origin. As discussed by Gauss *et al.*,⁴⁵ this definition of ξ^{para} coincides with the paramagnetic term obtained using field independent basis functions in the limit of a complete basis set. We note that the contributions to the one-electron pseudopotential integrals arising from the magnetic field dependent functions are included and that ξ is gauge origin independent.

Nonrelativistic all-electron (NR-AE) and scalar relativistic (SR) (second-order Douglas-Kroll,⁴⁶⁻⁴⁸ DK-AE) calculations were carried out using uncontracted basis sets, i.e., a (29s/25p/17d/12f) basis set of Hirao *et al.* for Au,⁴⁹ a (12s/8p/4d) for F obtained from Weigend and Ahlrichs,⁵⁰ and a (22s/19p/13d/5f) ANO basis set for Sn,⁵¹ all slightly extended with diffuse functions. For the calculations for the series of Sn clusters we reduced the basis set for Sn by a general contraction scheme to (12s/11p/9d/5f).⁵¹ This contraction caused little change to the magnetizability of Sn or Sn₂. Note that the DK operator used here neglects additional magnetic terms arising from the Douglas-Kroll transformation from the Dirac to the Schrödinger picture (for NMR and spin-coupling properties see the discussion in Ref. 52), and thus our results contain the well-known relativistic picture change error. This error should in principle be removed, but has not been explored in much detail for magnetizabilities of heavy elements (for details see Refs. 22 and 53). It is well known that for electric field gradients, the picture change error can be substantial and non-negligible in heavy element containing compounds.⁵⁴⁻⁵⁸ However, our aim here is not to produce accurate relativistic magnetizabilities, but rather to compare to scalar relativistic pseudopotential results (which in principle suffer from the same picture change error).

In order to test the pseudopotential approximation, the following pseudopotentials were used: for Au, a 19 valence-electron small-core (SC) NR and SR energy-consistent PP from the Stuttgart group denoted as SC-NRPP-S and SC-SRPP-S, respectively,^{17,59} a shape-consistent SC-SRPP from the Los-Alamos group (SC-SRPP-LANL) (Ref. 60) and a shape-consistent SC-SRPP from Stevens *et al.* (SC-SRPP-CEP).⁶¹ In addition, a 11 valence-electron large-core (LC) shape-consistent SRPP from the Los-Alamos group⁶² was employed. For Sn a 4 valence-electron energy-consistent LC-SRPP from the Stuttgart group (LC-SRPP-S),⁶³ a LC-SRPP-LANL from the Los-Alamos group,⁶⁴ and a LC-SRPP-CEP from Stevens *et al.*⁶¹ were applied. Moreover, a 22 valence-electron energy-consistent SC-SRPP-S from the Stuttgart group⁶⁵ was employed. For these calculations, the same basis sets as used in the all-electron calculations were employed to eliminate basis set deficiencies and ensuring comparability with all-electron results. The bond distances for AuF and Sn₂ were fixed at 1.918449 (Ref. 66) and 2.76 Å, respectively.^{67,68} For the tin cluster compounds we employed the structures obtained from a genetic algorithm search published previously.^{68,69}

Hartree-Fock and second-order Møller-Plesset calculations were carried out. In addition, the performance of various density functionals were investigated. Here, the local density approximation (LDA), (Slater exchange plus Vosko-Wilk-Nusair correlation functional),⁷⁰ the nonlocal exchange correlation functional of Perdew and Wang (PW91) (Refs. 71 and 72) and Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Refs. 73 and 74, and the hybrid functionals of Becke, Lee, Yang, and Parr (B3LYP) (Refs. 75 and 76) and Zhao and Truhlar (M06) (Ref. 77) were used. A tight SCF convergence for the total electronic energy ($< 10^{-10}$ a.u.) and a very dense grid for the numerical integration required in the density functional procedure were adopted to achieve convergence of the properties to the significant figures reported in this work. For the open shell cases Au, Sn, and Sn₂, we used unrestricted Hartree-Fock and Kohn-Sham theory. In all cases the spin contamination was rather small.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Magnetizabilities and multipole moments for Au and Au⁺

The calculated electric multipole moments for Au and Au⁺ are shown in Table II. We do not list the diamagnetic magnetizabilities as these can easily be derived from the electric quadrupole moment as shown in Eq. (1). In fact, we now adopt the more common Debye-Å units for the multipole moments reported in Table II. The (isotropic) magnetizability in atomic units is given by the simple expression

$$\xi [\text{a.u.}] = 0.3717375 Q_{zz} [\text{DÅ}], \quad (5)$$

with $Q_{zz} = -e\langle z^2 \rangle$ and again the expression for this expectation value is understood to be the sum over all $\langle z_i^2 \rangle$ contributions [see Eqs. (1) and (3)]. Note that the z-component of the angular momentum, L_z , commutes with the Hamiltonian of the system giving a zero paramagnetic moment in z

TABLE II. Electric multipole moments for Au and Au⁺. Quadrupole moments Q are given in DÅ and hexadecapole moments H in DÅ³ ($H_{zzzz} = -e\langle z^4 \rangle$).

Property	Method	NR-AE	DK-AE	SC-NRPP-S	SC-SRPP-S	SC-SRPP-LANL	SC-SRPP-CEP	LC-SRPP-LANL
Au ⁺ Q_{zz}	HF	-21.318	-21.269	-17.494	-17.463	-17.488	-17.404	-12.860
	MP2	-21.608	—	-17.597	-17.571	-17.787	-17.709	-12.971
	LDA	-21.712	-21.690	-17.961	-17.931	-17.957	-17.878	-12.360
	PW91	-21.728	-21.713	-17.884	-17.862	-17.889	-17.811	-12.273
	PBE	-21.721	-21.708	-17.881	-17.860	-17.888	-17.810	-12.270
	M06	-21.499	-21.500	-17.692	-17.657	-17.684	-17.610	-12.410
	B3LYP	-21.684	-21.665	-17.830	-17.811	-17.840	-17.759	-12.401
Au Q_{zz}	HF	-28.837	-26.877	-25.005	-23.061	-22.984	-23.026	-18.512
	MP2	-27.858	—	-23.989	-22.828	-22.790	-22.792	-18.137
	LDA	-27.984	-26.817	-24.217	-23.060	-23.032	-23.030	-17.812
	PW91	-28.205	-26.944	-24.348	-23.096	-23.071	-23.073	-17.831
	PBE	-28.238	-26.953	-24.381	-23.104	-23.076	-23.081	-17.840
	M06	-28.150	-26.955	-24.274	-23.038	-22.999	-23.011	-18.031
	B3LYP	-28.216	-26.905	-24.357	-23.060	-23.029	-23.034	-17.945
Au ⁺ H_{zzzz}	HF	-12.663	-13.366	-12.443	-13.161	-13.284	-13.169	-11.665
	MP2	-13.387	—	-12.706	-13.428	-14.070	-13.962	-11.919
	LDA	-13.682	-14.411	-13.571	-14.278	-14.414	-14.302	-10.571
	PW91	-13.818	-14.574	-13.561	-14.291	-14.412	-14.309	-10.465
	PBE	-13.793	-14.555	-13.544	-14.277	-14.405	-14.301	-10.447
	M06	-13.165	-13.982	-12.971	-13.696	-13.828	-13.723	-10.671
	B3LYP	-13.662	-14.418	-13.389	-14.134	-14.266	-14.153	-10.745
Au H_{zzzz}	HF	-46.823	-31.055	-46.491	-30.774	-30.161	-30.937	-29.779
	MP2	-33.866	—	-33.428	-26.983	-26.804	-27.103	-25.921
	LDA	-35.728	-28.460	-35.431	-28.323	-28.154	-28.483	-27.194
	PW91	-38.171	-29.580	-37.783	-29.314	-29.144	-29.512	-28.293
	PBE	-38.406	-29.565	-37.990	-29.283	-29.092	-29.480	-28.306
	M06	-39.404	-30.373	-38.677	-29.704	-29.373	-29.845	-29.060
	B3LYP	-38.386	-29.400	-38.058	-29.173	-28.933	-29.353	-28.307

direction for atoms (and in all directions for closed-shell atoms) as can be derived from Eq. (2). It is therefore sufficient to merely discuss the quadrupole moments at the different levels of theory applied in this work. We also point out that due to spherical symmetry, the hexadecapole moments are related, for example, by $3\langle x^2 z^2 \rangle = \langle z^4 \rangle$, and therefore only one (non-zero) component is listed.

We first note that the various density functionals give similar results for all multipole moments and are also in accordance to the corresponding (correlated) MP2 values. Hence, through Eq. (5) the magnetizabilities will come out equally well. Electron correlation is somewhat more important for neutral Au than for Au⁺. In fact, such correlation effects are more important for the hexadecapole moment as a comparison between Hartree-Fock and MP2 values shows. Concerning the basis set used we note that adding an additional set of (1 *f* 3 *g* 2 *h*) functions changes the NR-AE MP2 values only slightly, i.e., we obtain for Q_{zz} -21.538 and -27.659 DÅ for Au⁺ and Au, respectively, and for H_{zzzz} -13.222 and -32.468 DÅ³ for Au⁺ and Au, respectively. Relativistic effects seem to be important only for neutral gold (because of the relativistically contracted 6*s*-orbital) and especially for the hexadecapole moments as a comparison between nonrelativistic and Douglas-Kroll Hartree-Fock values shows. The increase in relativistic effects with increasing order of the multipole moment has been explained and discussed before.⁷⁸ More importantly, the values obtained by using the pseudopotential approximation deviate substantially from the all-electron re-

sults. This might be surprising as electric multipole moments are considered as typical valence properties and therefore one would anticipate the pseudopotential approximation as appropriate. The question is, however, whether these deviations stem from the missing core-contributions or from the nodeless structure of the pseudo-valence orbitals.

The $\langle r^2 \rangle$ radial expectation values for the individual orbitals of most elements of the periodic table have been tabulated at the nonrelativistic Hartree-Fock level by Froese-Fischer,⁷⁹ for the heavier elements by Koga *et al.*⁸⁰ and at the relativistic Dirac-Coulomb-Hartree-Fock (DC) level by Desclaux.⁸¹ For example, the Desclaux $\langle r^n \rangle$ radial expectation values for neutral gold show that while the $\langle r^4 \rangle$ values become important only from the $n = 5$ shell onwards (n is the principal quantum number), the $\langle r^2 \rangle$ value for the 4*f*-shell is not that small and cannot be neglected anymore, i.e., we have $\langle r^2 \rangle$ (in a.u.) for neutral Au 4*f*_{5/2} 0.293, 4*f*_{7/2} 0.301, 5*s* 0.998, 5*p*_{1/2} 1.179, 5*p*_{3/2} 1.408, 5*d*_{3/2} 2.820, 5*d*_{5/2} 3.152, and the largest value for 6*s* 10.86 as one expects.⁸¹ However, a filled *f*-shell carries 14 electrons and thus contributes significantly to the total atomic $\langle r^2 \rangle$ value. Indeed, if we sum over the shells for neutral Au (starting from the inner shells) we obtain the following core quadrupole moment contributions (in DÅ) for Q_{zz} at the DC-AE (NR-AE) level of theory: [He] -0.0004 (-0.0004), [Ne] -0.0191 (-0.0224), [Ar] -0.1596 (-0.1817), [Kr] -1.045 (-1.155), [Kr]+4*d* -2.130 (-2.248), [Kr]+4*d*4*f* -3.9955 (-4.014), [Kr]+4*d*4*f*5*s*5*p* -8.472 (-9.005), [Kr]+4*d*4*f*5*s*5*p*5*d* -22.010 (-21.711).

Hence, the $[\text{Kr}]+4d4f$ core contribution is already 15% of the total quadrupole moment for neutral gold. In contrast, for the hexadecapole moment the $[\text{Kr}]+4d4f$ core contribution of $0.300 \text{ D}\text{\AA}^3$ is only 1% of the total value for neutral gold. Now for the Stuttgart small-core pseudopotential the difference in Q_{zz} to the all-electron result for Au^+ at the nonrelativistic and relativistic level of theory is -3.825 and $-3.806 \text{ D}\text{\AA}$, respectively, and for neutral Au -3.832 and $-3.816 \text{ D}\text{\AA}$, respectively. This is in good agreement with the contributions arising from the numerical all-electron calculations for the $[\text{Kr}]+4d4f$ core. The remaining small error stems most likely from the nodeless valence orbitals. Nevertheless, the core contribution of around $-3.8 \text{ D}\text{\AA}$ remains relatively unchanged for the different small-core pseudopotentials applied and furthermore it does not change significantly between Au and Au^+ . This is encouraging as it suggests that this core correction will not change significantly for compounds in different oxidation states. For the large-core (11 valence electron) relativistic Los-Alamos pseudopotential, we find a much larger error of -10.325 for Au and $-8.409 \text{ D}\text{\AA}$ for Au^+ , which is again similar to the Douglas-Kroll $[\text{Kr}]+4d4f5s5p$ value of $-8.477 \text{ D}\text{\AA}$. But here we clearly detect a stronger dependence on the charge of the chosen atom which may exclude a universal correction for compounds in different oxidation states. These core contributions translate into corrections for the isotropic magnetizability of -1.42 a.u. [using Eq. (5)] if a small-core pseudopotential is chosen. This should be useful to correct magnetizabilities for molecules, such as AuF, which is discussed in the following.

B. Magnetizabilities and multipole moments for AuF

The calculated multipole moments are obtained from the expectation value of the multipole moment operator,⁸²

$$M_{nml} = \sum_i q_i (x_i^n y_i^m z_i^l) \quad (6)$$

and are listed in Table III for AuF (in this notation $M_{002} = Q_{zz}$, $M_{003} = O_{zzz}$, and $M_{004} = H_{zzzz}$). Note that the summation runs over all charges q_i and coordinates \mathbf{r}_i of both electrons ($q = -e$) and nuclei ($q = eZ$). The center of mass is set to the origin as the multipole moment can depend on the choice of origin, and the z axis is chosen as the main symmetry axis. For AuF this implies that, for example, for the quadrupole moment the Q_{zz} component contains the nuclear contribution, but not Q_{xx} , which has to be subtracted from the Q_{zz} in order to be converted into the diamagnetic magnetizability.

The results for AuF show excellent agreement between the all-electron and pseudopotential methods for the dipole and hexadecapole moments. Core contributions for the dipole moment stem mainly from core-polarization and core-valence correlation, and for small-core pseudopotentials this error is relatively small. However, for the quadrupole and octupole moments, we find somewhat larger deviations arising from the missing core contributions. Adding the atomic core-contribution of $-3.81 \text{ D}\text{\AA}$ for the diagonal tensor components gives values in excellent agreement with the all-electron result. At the DK-AE Hartree-Fock level of theory, the corrected

values for the SC-SRPP-S case are $-35.81 \text{ D}\text{\AA}$ for Q_{zz} and -29.92 for Q_{xx} compared to DK-AE -35.84 and $-29.89 \text{ D}\text{\AA}$, respectively. We note the large variation in dipole moments between the wavefunction and density functional based methods, which to some extent is also seen in the higher multipole moments. It was already pointed out for CuCl that the polarization of the underlying d -core is difficult to describe correctly by density functional theory, which gives rise to large errors in the molecular charge distribution resulting in rather large varying dipole moments and nuclear electric field gradients.⁸³ However, the quadrupole moments obtained at the density functional level are in reasonable agreement with the MP2 results. Note also that electron correlation effects are important for the determination of the multipole moments except perhaps for the quadrupole moment, which is reasonably well described even at the Hartree-Fock level of theory.

The projection of the angular momentum operator onto the z axis in a linear molecule commutes with the electronic Hamiltonian, rendering the paramagnetic tensor component ξ_{zz}^{para} to zero according to Eq. (2). We also mention that the gauge of the vector potential can be chosen in such a manner that the paramagnetic magnetizability becomes zero. This implies that only the total magnetizability (sum of the diamagnetic and paramagnetic contributions) is of physical relevance. Nevertheless, it is useful here to compare these two components for the different levels of theory applied to discuss the validity of the pseudopotential approximation for such a property. The results are collected in Table IV.

Before we discuss the results in detail, we point out that according to classical physics the diamagnetic and paramagnetic contributions exactly cancel out, known as the Bohr-Van Leeuwen theorem. As a consequence, the magnetizability is purely a quantum mechanical phenomenon. Nevertheless, we expect large cancellation effects between the diamagnetic and paramagnetic terms, and the results in Table IV show indeed large values of opposite sign for ξ_{xx}^{dia} and ξ_{xx}^{para} . As expected, we see deviations in the diamagnetic magnetizability due to the pseudopotential approximation arising mainly from the lack of core contributions. Indeed, if we add the atomic correction value of -1.42 a.u. as described previously, much better agreement with the all-electron results are obtained. Larger deviations still persist for ξ_{xx}^{dia} and ξ_{xx}^{para} , but these cancel out for the total isotropic component. For example, if we add our atomic correction to the SC-SRPP-S result, we obtain at the Hartree-Fock level of theory -10.34 a.u. , in excellent agreement with the DK-AE result. With respect to the anisotropy, the error arising from the missing core-contributions cancel out in the diamagnetic term, but obviously not in the paramagnetic term, where we see large deviations from the all-electron results. Here, we note that the paramagnetic component is related to the rotational g -tensor^{84,85} and any error in ξ^{para} will cause errors in g . We also point out that density functional theory gives persistently good results with little variation between the chosen functionals and close to the Hartree-Fock values. For the anisotropic component, relativistic effects are more important and a comparison between the different all-electron results are shown in Fig. 1.

There is, however, a problem with the paramagnetic component when using the Hay-Wadt large-core pseudopotential

TABLE III. Independent tensor components of the multipole moments for AuF. Dipole moments are given in D, quadrupole moments in DÅ, octupole moments in DÅ² and hexadecapole moments in DÅ³. The molecule is aligned along the z axis.

Property	Method	NR-AE	DK-AE	SC-NRPP-S	SC-SRPP-S	SC-SRPP-LANL	SC-SRPP-CEP	LC-SRPP-LANL
μ_z	HF	6.337	5.478	6.317	5.461	5.370	5.474	5.629
	MP2	5.737	—	5.725	4.360	4.204	4.375	4.659
	LDA	4.880	3.585	4.842	3.564	3.456	3.585	4.536
	PW91	4.903	3.578	4.892	3.593	3.489	3.617	4.558
	PBE	4.897	3.576	4.882	3.586	3.482	3.610	4.545
	M06	5.497	4.317	5.446	4.251	4.133	4.250	4.992
	B3LYP	5.305	4.029	5.299	4.046	3.939	4.071	4.872
Q_{zz}	HF	−38.542	−35.836	−34.702	−31.999	−31.755	−31.960	−27.562
	MP2	−37.765	—	−33.895	−30.199	−29.879	−30.171	−25.967
	LDA	−36.229	−33.181	−32.422	−29.390	−29.191	−29.378	−25.872
	PW91	−36.422	−33.319	−32.563	−29.506	−29.321	−29.505	−25.938
	PBE	−36.423	−33.325	−32.560	−29.504	−29.320	−29.503	−25.924
	M06	−37.098	−34.220	−33.217	−30.318	−30.093	−30.140	−26.524
	B3LYP	−37.082	−33.954	−33.224	−30.143	−29.941	−30.171	−26.453
Q_{xx}	HF	−29.068	−29.892	−25.250	−26.107	−26.240	−26.061	−21.454
	MP2	−30.302	—	−26.452	−27.641	−27.793	−27.607	−22.557
	LDA	−30.844	−31.581	−27.119	−27.853	−27.953	−27.811	−21.438
	PW91	−30.894	−31.664	−27.048	−27.801	−27.899	−27.761	−21.332
	PBE	−30.908	−31.675	−27.068	−27.817	−27.913	−27.777	−21.347
	M06	−30.100	−30.971	−26.291	−27.079	−27.196	−27.058	−21.187
	B3LYP	−30.502	−31.335	−26.643	−27.474	−27.582	−27.430	−21.317
O_{zzz}	HF	34.535	30.171	36.716	32.375	31.945	32.465	35.657
	MP2	32.720	—	34.944	27.970	27.231	28.069	32.059
	LDA	28.292	22.078	30.360	24.248	23.753	24.370	31.873
	PW91	28.671	22.231	30.895	24.600	24.119	24.737	32.217
	PBE	28.683	22.259	30.887	24.602	24.122	24.737	32.195
	M06	30.699	24.969	32.738	26.998	26.450	27.012	33.328
	B3LYP	30.508	24.283	32.762	26.665	26.168	26.806	33.494
O_{xxz}	HF	5.768	5.049	6.507	5.781	5.689	5.792	6.902
	MP2	5.958	—	6.709	5.560	5.422	5.565	6.900
	LDA	5.382	4.402	6.087	5.115	5.024	5.129	7.208
	PW91	5.345	4.308	6.095	5.077	4.988	5.097	7.218
	PBE	5.350	4.316	6.096	5.081	4.993	5.093	7.221
	M06	5.536	4.585	6.249	5.314	5.210	5.309	7.128
	B3LYP	5.493	4.473	6.249	5.242	5.148	5.259	7.196
H_{zzzz}	HF	−158.29	−144.62	−157.06	−143.41	−142.13	−143.52	−142.27
	MP2	−157.30	—	−156.01	−135.50	−133.68	−135.67	−135.98
	LDA	−147.05	−130.25	−145.72	−129.13	−128.00	−129.37	−136.05
	PW91	−148.58	−131.20	−147.33	−130.29	−129.22	−130.59	−137.07
	PBE	−148.63	−131.29	−147.34	−130.32	−129.25	−130.61	−137.03
	M06	−151.35	−135.54	−149.80	−134.03	−132.75	−134.07	−138.40
	B3LYP	−152.06	−134.82	−150.86	−133.93	−132.77	−134.22	−139.43
H_{xxxx}	HF	−21.718	−24.670	−21.528	−24.528	−24.937	−24.604	−22.848
	MP2	−25.556	—	−25.292	−29.140	−29.620	−29.282	−26.121
	LDA	−27.580	−29.805	−27.551	−29.761	−30.067	−29.867	−23.436
	PW91	−28.374	−30.653	−28.100	−30.323	−30.620	−30.434	−23.660
	PBE	−28.351	−30.616	−28.088	−30.291	−30.579	−30.403	−23.625
	M06	−25.572	−28.551	−25.345	−28.027	−28.405	−28.165	−22.922
	B3LYP	−26.688	−29.372	−26.401	−29.063	−29.392	−29.155	−23.277
H_{xxzz}	HF	−25.589	−25.168	−25.363	−24.958	−24.956	−24.977	−24.322
	MP2	−27.029	—	−26.781	−26.173	−26.170	−26.211	−25.381
	LDA	−26.736	−26.111	−26.538	−25.933	−25.938	−25.968	−24.837
	PW91	−27.008	−26.347	−26.762	−26.114	−26.119	−26.153	−24.951
	PBE	−27.018	−26.361	−26.771	−26.126	−26.130	−26.166	−24.953
	M06	−26.250	−25.777	−26.010	−25.506	−25.517	−25.545	−24.502
	B3LYP	−26.722	−26.120	−26.476	−25.893	−25.897	−25.927	−24.822

TABLE III. (Continued)

Property	Method	NR-AE	DK-AE	SC-NRPP-S	SC-SRPP-S	SC-SRPP-LANL	SC-SRPP-CEP	LC-SRPP-LANL
H_{xxyy}	HF	-7.239	-8.223	-7.176	-8.176	-8.312	-8.201	-7.616
	MP2	-8.519	—	-8.431	-9.713	-9.873	-9.761	-8.707
	LDA	-9.194	-9.935	-9.184	-9.920	-10.022	-9.956	-7.812
	PW91	-9.458	-10.218	-9.367	-10.108	-10.207	-10.145	-7.887
	PBE	-9.450	-10.205	-9.363	-10.097	-10.193	-10.134	-7.875
	M06	-8.524	-9.517	-8.448	-9.342	-9.468	-9.399	-7.641
	B3LYP	-8.896	-9.791	-8.800	-9.688	-9.797	-9.718	-7.759

for gold as can be seen from the values listed in Table IV. We note that for this case ξ_{xx}^{para} is extremely sensitive to the chosen basis set, especially the diffuse p - and d -functions on fluorine are responsible for the rather large ξ_{xx}^{para} value. Moreover, the error in ξ_{xx}^{para} increases substantially if a pseudopotential for fluorine is used as well. For the second-order perturbation term in Eq. (2), there are two sources of errors, the matrix elements over the angular momentum operator and the difference in energies between the ground and excited electronic states. We cannot find significant errors in the occupied and virtual orbital energies if we compare the LC-SRPP-LANL with the SC-SRPP-LANL results, and it comes to no surprise that large errors in the angular momentum matrix el-

ements are responsible for these unphysical results. We did not investigate the source of this error in detail, since it originates from the nodeless pseudo-orbitals, the neglect of core contributions and perhaps the adjustment procedure for this large-core pseudopotential. Instead we turn to Sn_2 as tin clusters are currently investigated by ongoing molecular beam experiments carried out by the Darmstadt group.^{68, 69, 86, 87}

C. Magnetizabilities and quadrupole moments for the $^3\Sigma_g^-$ state of Sn_2

The results for the electric quadrupole moment and magnetizability tensor components for the $^3\Sigma_g^-$ state of Sn_2 are presented in Table V. Again, we find substantial deviations

TABLE IV. Tensor components of the diamagnetic (ξ_{xx}^{dia} and ξ_{zz}^{dia}) and paramagnetic magnetizabilities (ξ_{xx}^{para}) of AuF. The total isotropic components (ξ^{iso}) and the anisotropies (ξ^{aniso}) of the calculated magnetizabilities are also listed. The molecule is aligned along the z axis with the origin at the centre of mass. All values are given in a.u.

Property	Method	NR-AE	DK-AE	SC-NRPP-S	SC-SRPP-S	SC-SRPP-LANL	SC-SRPP-CEP	LC-SRPP-LANL
ξ_{zz}^{dia}	HF	-10.806	-11.112	-9.386	-9.705	-9.754	-9.688	-7.976
	LDA	-11.466	-11.740	-10.081	-10.354	-10.391	-10.338	-7.969
	PW91	-11.485	-11.771	-10.055	-10.335	-10.371	-10.320	-7.930
	PBE	-11.490	-11.775	-10.062	-10.341	-10.376	-10.326	-7.935
	M06	-11.189	-11.513	-9.773	-10.066	-10.110	-10.059	-7.876
	B3LYP	-11.339	-11.649	-9.904	-10.213	-10.253	-10.197	-7.924
ξ_{xx}^{dia}	HF	-39.238	-38.879	-36.289	-35.937	-35.915	-35.921	-34.046
	LDA	-39.123	-38.680	-36.197	-35.757	-35.738	-35.747	-33.717
	PW91	-39.169	-38.721	-36.211	-35.769	-35.752	-35.762	-33.710
	PBE	-39.171	-38.725	-36.214	-35.772	-35.754	-35.764	-33.710
	M06	-39.152	-38.768	-36.197	-35.793	-35.772	-35.781	-33.797
	B3LYP	-39.222	-38.783	-36.263	-35.832	-35.813	-35.823	-33.806
ξ_{xx}^{para}	HF	29.132	29.642	27.610	28.836	29.861	28.791	177.67
	LDA	28.625	29.906	27.113	29.255	30.535	29.176	181.02
	PW91	28.692	30.057	27.163	29.277	30.520	29.188	184.60
	PBE	28.690	30.041	27.162	29.273	30.510	29.185	183.77
	M06	29.079	29.913	27.592	29.192	30.370	29.154	193.56
	B3LYP	28.819	30.009	27.292	29.218	30.425	29.140	181.87
ξ^{iso}	HF	-10.339	-9.862	-8.915	-7.969	-7.287	-7.983	93.090
	LDA	-10.821	-9.763	-9.416	-7.786	-6.932	-7.827	95.544
	PW91	-10.813	-9.700	-9.383	-7.773	-6.945	-7.822	97.952
	PBE	-10.817	-9.714	-9.388	-7.779	-6.955	-7.828	97.393
	M06	-10.445	-9.741	-8.995	-7.756	-6.971	-7.771	103.88
	B3LYP	-10.715	-9.732	-9.282	-7.814	-7.010	-7.854	96.069
ξ^{aniso}	HF	-0.700	-1.875	-0.707	-2.604	-3.700	-2.557	-151.60
	LDA	-0.967	-2.965	-0.997	-3.852	-5.189	-3.767	-155.27
	PW91	-1.008	-3.106	-1.007	-3.843	-5.139	-3.746	-158.82
	PBE	-1.008	-3.091	-1.011	-3.842	-5.132	-3.746	-157.99
	M06	-1.116	-2.658	-1.168	-3.465	-4.708	-3.432	-167.64
	B3LYP	-0.935	-2.875	-0.933	-3.599	-4.865	-3.514	-155.99

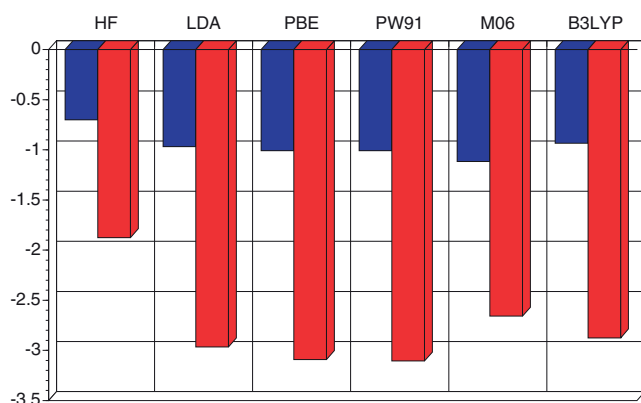


FIG. 1. Comparison of nonrelativistic (smaller bars) and Douglas-Kroll (larger bars) all-electron Hartree-Fock and density functional results for the anisotropic magnetizability of AuF. All values are given in a.u.

for the electric quadrupole moments which expectedly increase with the size of the chosen core. Hence, while the diamagnetic component can still be corrected, for example, from atomic values for the parallel component (containing contributions from Q_{xx}), the diamagnetic perpendicular and paramagnetic components show rather large deviations from the all-electron results. For example, if we take the Hartree-Fock atomic correction for the isotropic ξ^{dia} for the 3P state of Sn, which is -3.354 a.u. (parallel) and -3.370 a.u. (perpendicular) for LC-SRPP-S, and -0.421 a.u. (parallel) and -0.420 a.u. (perpendicular) for SC-SRPP-S level, we obtain corrected ξ_{zz}^{dia} values (the correction has to be accounted for twice) of -18.769 a.u. (LC-SRPP-S) and -19.644 a.u. (SC-SRPP-S), respectively, the latter in excellent agreement with the DK-AE result. However, the perpendicular component ξ_{xx}^{dia} contains both electronic contributions from Q_{zz} and $Q_{yy} = Q_{xx}$ and requires correction from the quadrupole moment of two separated core charge distributions, or as a first approximation of two point-core quadrupolar charge distributions, which corrects the ξ_{xx}^{dia} to a value much closer to the all-electron result. However, this is partially cancelled out by the paramagnetic part, which cannot be simply corrected using atomic values. Even worse, any procedure to remedy this problem in general for two interacting core quadrupoles requires specific corrections for each molecular arrangement, which becomes completely impractical for larger molecules. Nevertheless, the two atomic values for Sn correct the ξ^{iso} value to -3.1 a.u. for SC-SRPP-S which deviates significantly from the DK-AE result as this error in the diamagnetic and paramagnetic components do not cancel out anymore. Here we note that Sn_2 has a low lying excited state of $^3\Pi_u$ symmetry, and close lying virtual orbitals to the occupied ones.

Figure 2 summarizes our findings and compares the different approximations used for both the isotropic diamagnetic and paramagnetic magnetizability, clearly demonstrating that it is difficult if not impossible to predict the sign of the total isotropic component correctly by using large-core pseudopotentials as errors in the diamagnetic and paramagnetic contributions do not cancel out anymore. The results in Table V further show that for Sn_2 the pseudopotential approximation contains significant errors in the anisotropy compo-

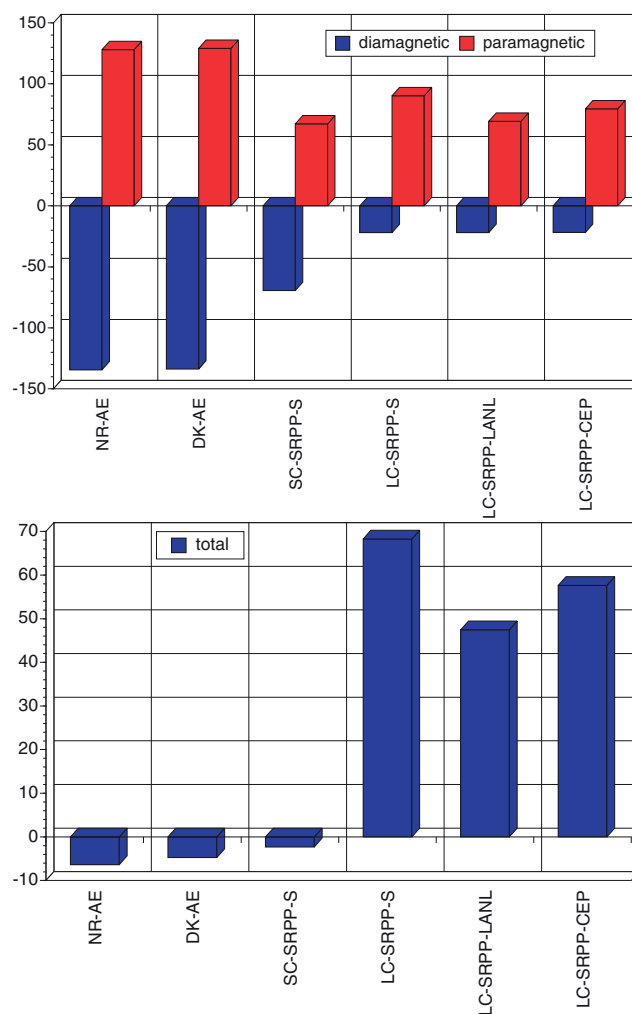


FIG. 2. Comparison of the isotropic diamagnetic (negative values) and paramagnetic (positive values) (upper picture) and total (lower picture) magnetizabilities for Sn_2 . All values are given in a.u.

nent of the magnetizability, especially for the large-core versions. We expect similar results for rotational g -tensors. We also mention that Pascal's additivity rule for magnetizabilities, which works fine for covalently bonded closed-shell systems, such as hydrocarbon,⁸⁸ does not work for Sn and Sn_2 (and in general not for metal clusters either). This is evident from the large isotropic magnetizability value of atomic Sn in the open-shell 3P state which is 23.480 a.u. (NR-AE) of 27.144 (DK-AE) at the Hartree-Fock level of theory. For comparison, the pseudopotential results are 27.107 a.u. (SC-SRPP-S), 28.008 a.u. (LC-SRPP-S), 28.117 a.u. (LC-SRPP-LANL), 28.627 a.u. (LC-SRPP-CEP). Interestingly for the Sn atom, errors in the diamagnetic magnetizability mostly cancel errors in the paramagnetic part (in contrast to Sn_2). We note that similar to AuF, ξ^{para} for Sn_2 obtained using (small- or large-core) pseudopotentials is extremely sensitive to the basis set, especially to diffuse functions.

D. Magnetizabilities for tin clusters

Figure 3 shows the isotropic magnetizability of tin clusters as a function of cluster size up to Sn_{20} . All the

TABLE V. Tensor components of the diamagnetic (ξ_{xx}^{dia} and ξ_{zz}^{dia}), paramagnetic magnetizabilities (ξ_{xx}^{para}) (in a.u.) and quadrupole moments Q (in \AA^2) of Sn_2 . The total isotropic components (ξ^{iso}) and the anisotropies (ξ^{aniso}) (in a.u.) of the calculated magnetizabilities are also listed. The molecule is aligned along the z axis with the origin at the center of mass.

Property	Method	NR-AE	DK-AE	SC-SRPP-S	LC-SRPP-S	LC-SRPP-LANL	LC-SRPP-CEP
ξ_{zz}^{dia}	HF	-20.056	-19.642	-18.804	-12.029	-12.009	-11.893
	LDA	-19.378	-18.978	-18.163	-11.714	-11.717	-11.595
	PW91	-19.499	-19.096	-18.254	-11.555	-11.575	-11.455
	PBE	-19.528	-19.125	-18.283	-11.552	-11.570	-11.451
	M06	-19.647	-19.292	-18.473	-11.606	-11.615	-11.497
	B3LYP	-19.588	-19.184	-18.340	-11.644	-11.656	-11.537
ξ_{xx}^{dia}	HF	-191.56	-190.88	-94.819	-26.865	-26.831	-26.699
	LDA	-190.65	-190.10	-94.048	-26.547	-26.565	-26.437
	PW91	-190.87	-190.31	-94.234	-26.418	-26.459	-26.335
	PBE	-190.91	-190.34	-94.266	-26.415	-26.456	-26.331
	M06	-190.75	-190.25	-94.196	-26.267	-26.283	-26.153
	B3LYP	-191.01	-190.43	-94.356	-26.547	-26.570	-26.444
ξ_{xx}^{para}	HF	192.04	193.56	100.77	135.27	104.00	119.12
	LDA	190.15	190.18	97.841	138.00	103.60	118.92
	PW91	189.89	189.94	97.589	142.12	106.38	122.40
	PBE	189.76	189.79	97.454	143.15	107.12	123.27
	M06	195.13	195.57	103.36	154.94	115.52	133.94
	B3LYP	190.88	191.18	98.748	142.99	106.91	122.96
ξ^{iso}	HF	-6.363	-4.762	-2.302	68.258	47.443	57.646
	LDA	-6.792	-6.268	-3.526	70.395	47.448	57.793
	PW91	-7.157	-6.615	-3.848	73.283	49.425	60.226
	PBE	-7.273	-6.744	-3.969	73.975	49.920	60.806
	M06	-3.634	-3.634	-0.049	81.915	55.619	68.023
	B3LYP	-6.616	-5.894	-3.186	73.748	49.671	60.499
ξ^{aniso}	HF	-20.539	-22.319	-24.753	-120.43	-89.178	-104.31
	LDA	-18.879	-19.066	-21.955	-123.16	-88.747	-104.08
	PW91	-18.514	-18.721	-21.608	-127.26	-91.500	-107.52
	PBE	-18.382	-18.572	-21.470	-128.29	-92.235	-108.39
	M06	-24.020	-24.609	-27.636	-140.28	-100.85	-119.28
	B3LYP	-19.458	-19.935	-22.732	-128.09	-91.990	-108.05
Q_{zz}	HF	-61.946	-59.408	-57.077	-38.999	-38.871	-38.475
	LDA	-58.870	-56.972	-54.655	-38.138	-38.226	-37.864
	PW91	-59.743	-57.803	-55.411	-37.869	-38.037	-37.691
	PBE	-59.849	-57.903	-55.507	-37.861	-38.032	-37.680
	M06	-58.703	-56.960	-54.613	-36.924	-36.984	-36.598
	B3LYP	-60.221	-58.226	-55.834	-38.323	-38.419	-38.060
Q_{xx}	HF	-53.951	-52.837	-50.585	-32.360	-32.305	-31.994
	LDA	-52.129	-51.052	-48.859	-31.510	-31.518	-31.191
	PW91	-52.453	-51.368	-49.105	-31.085	-31.137	-30.815
	PBE	-52.533	-51.447	-49.182	-31.076	-31.125	-30.804
	M06	-52.851	-51.897	-49.695	-31.220	-31.244	-30.929
	B3LYP	-52.692	-51.607	-49.337	-31.324	-31.355	-31.035

problems discussed for Sn and Sn_2 are inherent in the larger clusters, except for the fact that from Sn_4 onwards the ground states have singlet spin symmetry which reduces the paramagnetic component and thus the error in this term. Interestingly, the curves obtained by the different approximations are almost parallel with increasing cluster size, Figure 3, that is the change in the isotropic magnetizability is qualitatively correctly described. However, there is another problem for larger tin clusters where we suddenly see again large deviations coming from the paramagnetic component as well. The

reason here is not clear, except that Sn_{18} , Sn_{19} , and Sn_{20} show distinct prolate structures leading to large anisotropies in the magnetizability.

We note, however, that for very large metal cluster the HOMO/LUMO gap becomes very small towards the metallic system, and therefore a second-order Rayleigh-Schrödinger perturbative treatment for the paramagnetic part breaks down as the clusters approach metallic character towards the zero bandgap. Hence, this method is applicable to large-gap systems only.

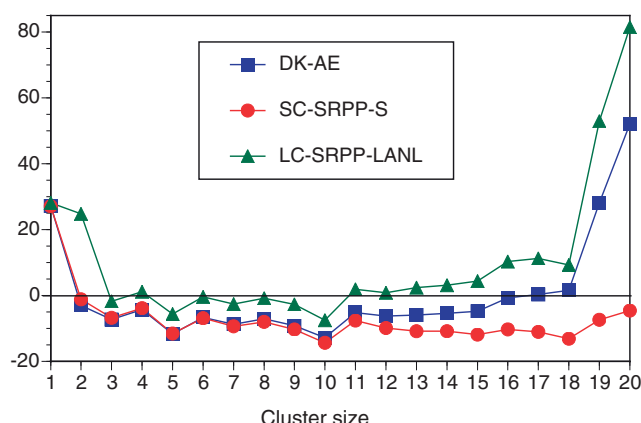


FIG. 3. Comparison of isotropic magnetizabilities per atom (in a.u.) for Sn_n ($n = 1$ –20) with increasing cluster size at the B3LYP level of theory for various relativistic approximations applied.

IV. CONCLUSIONS

We showed that core contributions turn out to be very important for magnetic response properties in heavy element containing compounds, and, unlike in the case of polarizabilities or dipole moments, cannot be neglected anymore for the electric quadrupole moment and the magnetizability of an atom or molecule. This implies that the pseudopotential approximation carries large errors which can be corrected for the diamagnetic part, but not so easily for the paramagnetic component of the magnetizability. The paramagnetic term contains the momentum operator and is therefore sensitive to the nodal structure of the wavefunction. For accurate magnetizabilities, all-electron calculations are therefore required. Here one could utilize the frozen-core approximation to save valuable computer time for larger molecules. With regards to accurately calculating the isotropic magnetizabilities (and perhaps g -tensors as well) for larger tin clusters, there seems to be no easy solution to remedy the inherent problem in the pseudopotential approximation, and further investigations are perhaps needed. It would be, for example, interesting to compare our results to *ab initio* model potential calculations,⁸⁹ as in this approximation the inner nodal structure of valence orbitals remains intact. Further we predict that as the bandgap becomes small for larger sized tin clusters, the perturbative treatment for the paramagnetic term may break down. We neglected spin-dependent terms in our investigation, but note that in previous studies by Kleinman *et al.*,⁹⁰ Kresse *et al.*,⁹¹ and Cocula and Carter⁹² on magnetic bulk systems severe shortcomings of the pseudopotential approximation have been addressed.

ACKNOWLEDGMENTS

P.S. is indebted to the Alexander von Humboldt Foundation (Bonn) for financial support during the stay at the Philipps University of Marburg. U.R. is indebted to the German Exchange Service (DAAD, Bonn) for financial support (Project No. D/09/47131) during his stay at the Massey University in Auckland. We acknowledge critical comments

from J. Autschbach (Buffalo), T. Helgaker (Oslo), M. Kaupp (Berlin), and H. Stoll (Stuttgart).

- ¹G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- ²G. Frenking, I. Antes, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, and S. F. Vyboishikov, in *Reviews in Computational Chemistry*, edited by K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd (VCH, New York, 1996), Vol. 8, p. 63.
- ³H. Stoll, B. Metz, and M. Dolg, *J. Comput. Chem.* **23**, 767 (2002).
- ⁴M. Dolg, *Relativistic Electronic Structure Theory. Part 1: Fundamentals* (Elsevier, Amsterdam, 2002), p. 793.
- ⁵P. Schwerdtfeger, in *Progress in Theoretical Chemistry and Physics: Theoretical Chemistry and Physics of Heavy and Superheavy Elements* edited by U. Kaldor and S. Wilson (Kluwer Academic, Dordrecht, 2003), p. 399.
- ⁶W. H. E. Schwarz, E. M. van Wezenbeek, E. J. Baerends, and J. G. Snijders, *J. Phys. B* **22**, 1515 (1989).
- ⁷M. Dolg, H. Stoll, M. Seth, and P. Schwerdtfeger, *Chem. Phys. Lett.* **345**, 490 (2001).
- ⁸C. Teichteil, J. P. Malrieux, and J. C. Barthelat, *Mol. Phys.* **33**, 181 (1977).
- ⁹B. Pittel and W. H. E. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **46**, 121 (1977).
- ¹⁰U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, P. Schwerdtfeger, and R. M. Pitzer, *Mol. Phys.* **78**, 1211 (1993).
- ¹¹P. Schwerdtfeger, T. Fischer, M. Dolg, G. Igel-Mann, A. Nicklass, H. Stoll, and A. Haaland, *J. Chem. Phys.* **102**, 2050 (1995).
- ¹²T. Leininger, A. Nicklass, H. Stoll, M. Dolg, and P. Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.* **105**, 1052 (1996).
- ¹³M. Dolg, *Chem. Phys. Lett.* **250**, 75 (1996).
- ¹⁴P. Schwerdtfeger, J. R. Brown, J. K. Laerdahl, and H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **113**, 7110 (2000).
- ¹⁵M. Dolg, H. Stoll, M. Seth, and P. Schwerdtfeger, *Chem. Phys. Lett.* **345**, 490 (2001).
- ¹⁶W. R. Daasch, L. E. McMurchie, and E. R. Davidson, *Chem. Phys. Lett.* **84**, 9 (1981).
- ¹⁷P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker, and P. D. W. Boyd, *J. Chem. Phys.* **91**, 1762 (1989).
- ¹⁸K. A. Peterson, D. Figgen, M. Dolg, and H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **126**, 124101 (2007).
- ¹⁹T. D. Gierke, H. L. Tigelaar, and W. H. Flygare, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 330 (1972).
- ²⁰M. Cavallini, M. Facchini, C. Albonetti, and F. Biscarini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 784 (2008).
- ²¹T. Yoshizawa and M. Hada, *Chem. Phys. Lett.* **458**, 223 (2008).
- ²²T. Yoshizawa and M. Hada, *J. Comput. Chem.* **30**, 2550 (2009).
- ²³P. Schwerdtfeger, "Atomic static dipole polarizabilities," in *Computational Aspects of Electric Polarizability Calculations: Atoms, Molecules and Clusters*, edited by G. Maroulis (IOS Press, Amsterdam, 2006), pp. 1–32; <http://ctcp.massey.ac.nz/dipole-polarizabilities>.
- ²⁴C. Barter, R. G. Meisenheimer, and D. P. Stevenson, *J. Phys. Chem.* **64**, 1312 (1960).
- ²⁵P. Schwerdtfeger, J. S. McFeaters, R. L. Stephens, M. J. Liddell, M. Dolg, and B. A. Hess, *Chem. Phys. Lett.* **218**, 362 (1994).
- ²⁶P. Schwerdtfeger, J. S. McFeaters, M. J. Liddell, J. Hrušák, and H. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **103**, 245 (1995).
- ²⁷C. Thierfelder, P. Schwerdtfeger, and T. Saue, *Phys. Rev. A* **76**, 034502 (2007).
- ²⁸S. P. A. Sauer, T. Enevoldsen, and J. Oddershede, *J. Chem. Phys.* **98**, 9748 (1993).
- ²⁹K. Ruud, P.-O. Åstrand, T. Helgaker, and K. V. Mikkelsen, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **388**, 231 (1996).
- ³⁰S. M. Cybulski and D. M. Bishop, *Chem. Phys. Lett.* **250**, 471 (1996).
- ³¹D. J. D. Wilson, T. Helgaker, and A. Rizzo, *Mol. Phys.* **104**, 847 (2006).
- ³²O. B. Lutnæs, A. M. Teale, T. Helgaker, and D. J. Tozer, *J. Chem. Theory Comput.* **2**, 827 (2006).
- ³³O. B. Lutnæs, A. M. Teale, T. Helgaker, D. J. Tozer, K. Ruud, and J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **131**, 144104 (2009).
- ³⁴J. H. Van Vleck, *Electric and Magnetic Susceptibilities* (Oxford University Press, New York, 1932).
- ³⁵T. G. Schmalz, C. L. Norris, and W. H. Flygare, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7961 (1973).
- ³⁶J. Gauss, K. Ruud, and M. Kállay, *J. Chem. Phys.* **127**, 074101 (2007).
- ³⁷F. London, *J. Phys. Radium* **8**, 397 (1937).

- ³⁸H. Hameka, *Mol. Phys.* **1**, 203 (1958).
³⁹H. Hameka, *Rev. Mod. Phys.* **34**, 87 (1962).
⁴⁰R. Ditchfield, *J. Chem. Phys.* **56**, 5688 (1972).
⁴¹R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **27**, 789 (1974).
⁴²K. Wolinski, J. F. Hinton, and P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8251 (1990).
⁴³K. Ruud, T. Helgaker, K. L. Bak, P. Jørgensen, and H. J. A. Jensen, *J. Chem. Phys.* **99**, 3847 (1993).
⁴⁴M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*, GAUSSIAN 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
⁴⁵J. Gauss, K. Ruud, and T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **105**, 2804 (1996).
⁴⁶M. Douglas and N. M. Kroll, *Ann. Phys. (N.Y.)* **82**, 89 (1974).
⁴⁷B. A. Hess, *Phys. Rev. A* **33**, 3742 (1986).
⁴⁸A. Wolf, M. Reiher, and B. A. Hess, in *Relativistic Electronic Structure Theory: Part 1: Fundamentals*, edited by P. Schwerdtfeger (Elsevier, Amsterdam, 2002), p. 622.
⁴⁹T. Tsuchiya, M. Abe, T. Nakajima, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **115**, 4463 (2001).
⁵⁰F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).
⁵¹B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, V. Veryazov, and P.-O. Widmark, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 2851 (2004).
⁵²L. Visscher, T. Enevoldsen, T. Saue, H. J. A. Jensen, J. Oddershede, *J. Comput. Chem.* **20**, 1262 (1999).
⁵³E. J. Baerends, W. H. E. Schwarz, P. Schwerdtfeger, and J. G. Snijders, *J. Phys. B* **23**, 3225 (1990).
⁵⁴M. Barysz and A. J. Sadlej, *Theor. Chem. Acc.* **97**, 260 (1997).
⁵⁵V. Kellö and A. J. Sadlej, *Int. J. Quantum Chem.* **68**, 159 (1998).
⁵⁶M. Pernpointner, M. Seth, and P. Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.* **108**, 6722 (1998).
⁵⁷M. Pernpointner, P. Schwerdtfeger, and B. A. Hess, *Int. J. Quantum Chem.* **76**, 371 (2000).
⁵⁸I. Malkin, O. L. Malkin, and V. G. Malkin, *Chem. Phys. Lett.* **61**, 231 (2002).
⁵⁹D. Figgen, G. Rauhut, M. Dolg, and H. Stoll, *Chem. Phys.* **311**, 227 (2005).
⁶⁰P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 299 (1985).
⁶¹W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, and P. G. Jasien, *Can. J. Chem.* **70**, 612 (1992).
⁶²P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 270 (1985).
⁶³H. Stoll, B. Metz, and M. Dolg, *J. Comput. Chem.* **23**, 767 (2002).
⁶⁴W. R. Wadt and P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **82**, 284 (1985).
⁶⁵B. Metz, H. Stoll, and M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **113**, 2563 (2000).
⁶⁶C. J. Evans and M. C. L. Gerry, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 1560 (2000).
⁶⁷W. Plass, H. Stoll, H. Preuss, and A. Savin, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **339**, 67 (1995).
⁶⁸B. Assadollahzadeh, S. Schäfer, and P. Schwerdtfeger, *J. Comput. Chem.* **31**, 929 (2010).
⁶⁹S. Schäfer, B. Assadollahzadeh, M. Mehring, P. Schwerdtfeger, and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A* **112**, 12312 (2008).
⁷⁰S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
⁷¹K. Burke, J. P. Perdew, and Y. Wang, in *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Dimensions*, edited by J. F. Dobson, G. Vignale, and M. P. Das (Plenum, New York, 1988).
⁷²J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **54**, 16533 (1996).
⁷³J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
⁷⁴J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (1997).
⁷⁵A. D. Becke, *J. Comput. Chem.* **20**, 63 (1999).
⁷⁶C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
⁷⁷Y. Zhao and D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **120**, 215 (2008).
⁷⁸P. Schwerdtfeger, *Phys. Scr.* **36**, 453 (1987).
⁷⁹C. Froese-Fischer, *At. Data* **4**, 301 (1972).
⁸⁰T. Koga, S. Watanabe, and A. J. Thakkar, *Int. J. Quantum Chem.* **54**, 261 (1995).
⁸¹J. P. Desclaux, *At. Data Nucl. Data Tables* **12**, 311 (1973).
⁸²A. D. Buckingham, R. L. Disch, and D. A. Dunmur, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3104 (1968).
⁸³P. Schwerdtfeger, M. Pernpointner, and J. K. Laerdahl, *J. Chem. Phys.* **111**, 3357 (1999).
⁸⁴W. H. Flygare, *Chem. Rev.* **74**, 653 (1974).
⁸⁵K. Ruud, J. Vaara, J. Lounila, and T. Helgaker, *Chem. Phys. Lett.* **297**, 467 (1998).
⁸⁶C. Thierfelder, B. Assadollahzadeh, P. Schwerdtfeger, S. Schäfer, and R. Schäfer, *Phys. Rev. A* **78**, 052506 (2008).
⁸⁷U. Rohrmann, S. Schäfer, and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A* **113**, 12115 (2009).
⁸⁸K. Ruud, H. Skaane, T. Helgaker, K. L. Bak, and P. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 10135 (1994).
⁸⁹T. Zeng, H. Mori, E. Miyoshi, and M. Klobukowski, *Int. J. Quantum Chem.* **109**, 3235 (2009).
⁹⁰I. G. Batyrev, J.-H. Cho, and L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **63**, 172420 (2001).
⁹¹G. Kresse, W. Bergermayer, and R. Podloucky, *Phys. Rev. B* **66**, 146401 (2002).
⁹²V. Cocula and E. A. Carter, *Phys. Rev. B* **60**, 052404 (2004).

Stern-Gerlach Experiments on Mn@Sn_{12} : Identification of a Paramagnetic Superatom and Vibrationally Induced Spin Orientation

Urban Rohrmann* and Rolf Schäfer

*Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt,
Petersenstraße 20, 64287 Darmstadt, Germany*

(Received 17 May 2013; published 24 September 2013)

Beam deflection experiments in inhomogeneous magnetic fields reveal a new limiting case of the magnetization distribution of isolated clusters. Endohedrally doped clusters are produced in a temperature controlled, cryogenically cooled laser ablation source. Temperature dependent experiments indicate a crucial contribution of molecular vibrations to the spin dynamics of Mn@Sn_{12} . In its vibrational ground state the cluster behaves magnetically like a paramagnetic atom, with quantized spin states. However, excited molecular vibrations induce spin orientation in the magnetic field.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.133401

PACS numbers: 36.40.-c, 33.15.Bh, 75.20.-g

Spatial quantization of the electronic spin angular momenta of atoms is one of the earliest and most prominent experimental observations of the quantum nature of physics [1]. Since then, the experimental scheme, commonly referred to as the Stern-Gerlach experiment, has been employed to investigate the magnetic susceptibility of isolated atoms [2–4], molecules [5,6], and clusters [7–10]. If orbital angular momentum is zero, the inhomogeneous magnetic field causes the components of an atomic beam with total electronic spin quantum number S to split up, according to their magnetic spin quantum numbers $S_z = [-S, -S + 1, \dots, S]$. For atoms, S_z is a good quantum number and hence the projection of the spin magnetic moment in field direction is a constant of motion. The reduced symmetry of molecular environments, however, in general causes the additional rotational and vibrational degrees of freedom to couple with the spin angular momentum. Since a complete description of the coupling mechanisms is in general not available, the interpretation of Stern-Gerlach experiments on polyatomic species is still challenging. In the majority of such experiments regarding clusters, the beam is deflected in the direction of the field gradient. This is clearly a manifestation of net magnetization (i.e., spin orientation) of the clusters. Although the average deflection of the cluster beam can often be explained by employing the Brillouin function [11,12], the justification for this approach is not trivial.

Thermodynamic equilibrium of the spin with the continuous phonon spectrum is the very foundation of the Brillouin function to describe the magnetic susceptibility of paramagnetic solids. Isolated clusters, on the other hand, have discrete vibrational spectra and the spin cannot interact efficiently with the molecular vibrations. Thermal relaxation of the spin is also in conflict with conservation of angular momentum. Therefore, to rationalize the deflection of isolated paramagnetic clusters in a beam, an adiabatic mechanism for the magnetization of clusters was developed [10,13]. In contrast to atoms, clusters have low

symmetry equilibrium structures, and in combination with spin-orbit coupling (we neglect spin-spin and hyperfine coupling here) this may produce zero field splitting (ZFS) of the spin microstates. This loss of spin microstate degeneracy couples spin and rotational degrees of freedom. Spin-rotation coupling then leads to avoided crossings among coupled states if the magnetic dipole moments of states with equal total angular momentum nearly cause accidental degeneracy in the magnetic field. Regardless of the initial rotational or spin state of the cluster, the large number of avoided crossings commonly encountered while passing the inhomogeneous magnetic field produces a similar average net magnetic moment of all clusters (of one species) in the beam. Moreover, the high-field and low-field limit of this adiabatic magnetization agree with the Brillouin function [10] and hence this mechanism gives an explanation for the observed shift of the beam profiles (BP, i.e., the spatial distribution) in such experiments. However, the influence of vibrational degrees of freedom during adiabatic magnetization remains unclear.

We have measured the response of the endohedrally doped clusters Mn@Sn_{12} to inhomogeneous magnetic fields in order to investigate the influence of molecular vibrations in magnetic beam deflection experiments by varying the internal energy of the clusters. Mn@Sn_{12} reflects the response of a paramagnetic atom in a sextet spin state, if no molecular vibrations are excited. To our best knowledge, we have experimentally identified the first (nanoalloyed) paramagnetic superatom. If the clusters are vibrationally excited, magnetization of the molecular beam is observed. This vibrationally induced spin orientation, however, is not caused by direct spin-vibration interaction. Instead, the reduced symmetry of the vibrationally excited state induces spin-rotation coupling, resulting in Brillouin-like response of the cluster, if the excited vibrational mode lifts the degeneracy of the spin orbitals.

We present an extensive study of the cluster Mn@Sn_{12} by means of beam deflection experiments in inhomogeneous

magnetic and electric fields and also by density functional theory (DFT). The electric deflection experiments, which will be discussed in more detail in a forthcoming article, are consistent with I_h symmetry of the cluster. This symmetry is also supported by DFT-based evolutionary inspired global optimization of the tin cage. As the system Mn@Sn_{12} can be expected to show considerable charge transfer [14], only the dianionic cage of tin atoms is optimized by means of a genetic algorithm. We utilized the same code and a similar procedure as in Ref. [15]. The structures generated by the code are locally optimized and the local minimum energy is obtained from the GAUSSIAN 09 quantum chemistry program [16]. A manganese ion Mn^{2+} is formally introduced to the global minimum structure (I_h), which compensates the negative charges, and the resulting neutral bimetallic cluster Mn@Sn_{12} is relaxed. The cluster of lowest energy is an icosahedral cage of tin atoms, encapsulating a manganese atom in its center [17,18]. While the electronic ground state of Sn_{12}^{2-} has zero spin, introducing Mn^{2+} results in a sextet electronic ground state.

The endohedrally doped nanoalloy cluster Mn@Sn_{12} thus can be regarded as a paramagnetic Mn^{2+} ion encapsulated in the center of a diamagnetic, dianionic cage of tin atoms Sn_{12}^{2-} known as “stannaspherene” [14,19]. Formally, both $4s$ electrons of the manganese atom are transferred to the tin cage [20] and the magnitude of the magnetic dipole moment of the nanoalloy cluster is exclusively determined by the central Mn^{2+} ion [21]. In accordance to Hund’s rules the valence electrons of Mn^{2+} in the $3d$ states produce a ground state electronic configuration with total electronic orbital angular momentum quantum number $L = 0$ and $S = 5/2$.

The DFT-based global optimization approach was initially carried out using Los Alamos National Laboratory (LANL) effective core potentials (ECPs) and LANL-2DZ basis sets. However, to obtain the final geometry, the charge distribution and the normal modes of vibration (harmonic approximation, see Table I), a local optimization was carried out utilizing the more accurate small core ECPs of the Stuttgart-Dresden-Bonn group and corresponding triple valence basis sets [22–24]. For all calculations we chose the B3P86 hybrid functional [25,26], because it performs well in reproducing the static polarizability of the tin atom [27], the tin dimer bond distance [27], and is a reasonable choice for transition metal compounds [28].

A detailed description of our experimental setup has been reported before [29]. Clusters were generated in a pulsed laser vaporization source from manganese doped tin rods (5 at. % Mn). The alloy clusters were subsequently expanded into high vacuum, after passing a 25 mm copper channel (2 mm diameter) at the end of the nozzle, which is cooled by a closed cycle helium cryostat. The dwell times in this channel were sufficient to produce isolated clusters with vibrational temperatures approximately equal to the

nozzle temperature (T_{nozzle}) [30,31]. The BPs presented here were measured with a scanning slit in combination with photoionization time of flight mass spectrometry. At each position of the slit, 100 mass spectra were averaged at zero magnetic flux density B_z , then the same number were averaged at $B_z = 1.6$ T. During the measurement the positions were chosen randomly from a set of equally spaced coordinates, but every position was measured three times in total.

The deflection of an isolated cluster in an inhomogeneous magnetic field depends on the magnitude and orientation of the magnetic dipole moment μ , the mass m and longitudinal velocity v of the cluster, a geometrical parameter, and the gradient of magnetic flux density in the deflection magnet [29]. In the following, we present the results obtained from temperature dependent magnetic deflection studies of Mn@Sn_{12} and discuss the observed effect. In an earlier work [29] magnetic beam deflection experiments on the same cluster species were conducted. The results were interpreted in the context of a spin magnetic moment strongly bound (i.e., locked) to the cluster’s molecular structure. Improvements of our apparatus, regarding the possibility to achieve lower internal energies of the clusters [32] and better stability of the molecular beam intensity, now reveal a completely different cause of the anomalous magnetic response of Mn@Sn_{12} . The effect observed in the earlier work is in fact not a result of locked spin response, but a manifestation of the intermediate vibrational excitation of the cluster, as shown below.

Figure 1 shows the BPs of Mn@Sn_{12} measured at $T_{\text{nozzle}} = 16$ K without and with an inhomogeneous magnetic field applied. The measured data points at zero magnetic field are approximated with a Gaussian function, fitted by least square procedure (blue line). The inhomogeneous magnetic field affects the spatial distribution of Mn@Sn_{12} in the molecular beam drastically. The BP is almost symmetrically broadened and from left to right (low field to high field), six beam components are observed. The first two components of the molecular beam are well separated, while the remaining four beam components are not resolved. This is an issue of the experimental setup, however [33]. Without the experimental imperfections the molecular beam of this “frozen superatom” would be perfectly split into six components of equal magnitude and width.

According to our DFT results the electronic ground state of the cluster is $^6S_{5/2}$. Each spin component of the ensemble of clusters in the molecular beam is deflected by an amount proportional to S_z , due to the inhomogeneous magnetic field. The initial population of individual states is equal and therefore the six molecular beam components must have equal magnitude. Every cluster of the ensemble with certain S_z will be shifted by the same amount. Thus, the measured BP at 16 K with the magnetic field applied can be simulated as the sum of six Gaussian functions

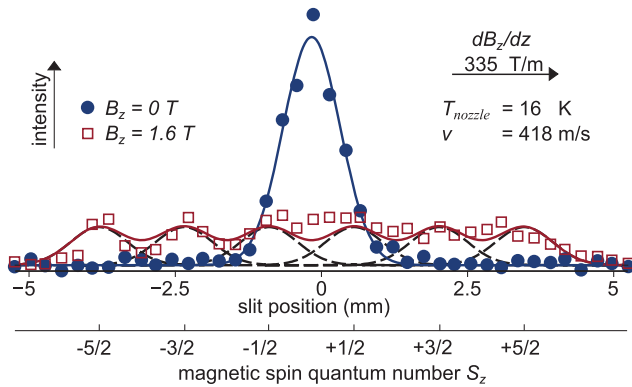


FIG. 1 (color online). Beam profiles of Mn@Sn₁₂ at $T_{\text{nozzle}} = 16$ K without (dots) and with (squares) a magnetic field applied. The simulated BP at 1.6 T (red line) is the sum of six individual beam components of equal magnitude (dashed black lines) shifted by an amount proportional to the quantized z component of the electronic spin angular momentum $S_z\hbar$, at velocity v of the cluster.

(black dashed line, Fig. 1). Each component has the same variance and $1/6$ of the magnitude of the BP recorded without the magnetic field. To calculate the deflection for each magnetic state, we measured the velocity of the clusters using a mechanical chopper. The simulated BP of Mn@Sn₁₂ (solid red line, Fig. 1) with $\mu_z = g\mu_B S_z$ ($g = 2$, $\mu_B = 9.27 \times 10^{-24}$ J/T) is in very good agreement with the measured data, beside minor deviations in the central region of the BP. Therefore, it can be concluded that S_z is a good quantum number in the vibrational ground state (see Table I) of this highly symmetric cluster, in complete analogy to an isolated paramagnetic atom.

To investigate the influence of vibrational degrees of freedom on the magnetic response, the deflection experiment was conducted at various nozzle temperatures. Figure 2 shows BPs of Mn@Sn₁₂ produced at $T_{\text{nozzle}} = 30$ K, 50 K, and 70 K, without and with the magnetic field applied. The qualitative change in the BPs with rising temperatures can be summarized by a decreasing fraction of the clusters still showing response like the “frozen superatom” in the 16 K experiment and an increasing fraction which is deflected in the direction of the magnetic field gradient. The amount of this latter fraction is strongly correlated to T_{nozzle} .

The I_h symmetry of the cluster studied here and its electronic configuration do not produce any permanent ZFS [34]. Neglecting hyperfine coupling, interactions of the electron spin and the diamagnetic molecular environment result only from spin-orbit coupling. This effect is small for $L = 0$ but nonzero due to configuration interaction. The first excited state 4G of isolated Mn²⁺ is 3.3 eV higher in energy [35], but contributes a small orbital angular momentum to the ground state. This interaction is very sensitive to the distortions of the molecular environment as known from studies of transition metal complexes

TABLE I. Wave numbers ω_i , label of the corresponding irreducible representation IR and degeneracy G of vibrational normal modes of Mn@Sn₁₂ obtained by DFT. $P_{0,i}(T_{\text{nozzle}})$ is the population of the vibrational ground state of the set of normal modes at T_{nozzle} , determined by Boltzmann distribution. The Jahn-Teller active modes are boldfaced.

ω_i [cm ⁻¹]	IR	G	$P_{0,i}(T_{\text{nozzle}})$			
			16 K	30 K	50 K	70 K
65.1	H_u	5	0.986	0.799	0.435	0.219
84.1	H_g	5	0.997	0.915	0.628	0.377
93.4	G_g	4	0.999	0.955	0.755	0.531
102.7	T_{1u}	3	1.000	0.978	0.852	0.679
107.1	G_u	4	1.000	0.977	0.829	0.626
112.4	T_{2u}	3	1.000	0.986	0.887	0.731
122.4	H_g	5	1.000	0.986	0.861	0.657
131.5	A_g	1	1.000	0.998	0.977	0.933
193.0	T_{1u}	3	1.000	1.000	0.988	0.944

[36,37]. Therefore, the combined effect of spin-orbit coupling and distortions can give rise to ZFS in this highly symmetric cluster. Correlation of T_{nozzle} (i.e., vibrational excitation) and the observed influence of the magnetic field on the BP indicate that the magnetic response of the cluster is very sensitive to excitations of the vibrational modes. The d orbitals in the center of an icosahedron transform like the irreducible representation H_g in the icosahedral point group. According to the Jahn-Teller (JT) theorem, only normal modes that transform like the irreducible representations contained in the symmetric Kronecker product $H_g \otimes H_g = A_g \oplus G_g \oplus 2H_g$ cause first order interactions with these orbital states [38,39].

In order to explain the microscopic origin of the vibrationally induced spin orientation, all excited JT active modes are assumed to have the same effect. The vibrating clusters are influenced by a fluctuating (i.e., transient) ZFS, which couples the spin and rotational degrees of freedom, leading to avoided crossings. Accordingly, the thermally excited clusters show a deflection behavior which can be described by the Brillouin function, taking the vibrational temperature of the clusters into account. The experimentally observed BP then is obtained as the sum of two components given by the superatom model and the avoided crossing model (dotted and dashed black lines in Fig. 2, respectively). The fraction of clusters with thermally excited vibrations is determined by a Boltzmann distribution taking the wave numbers ω_i and degeneracies G of the vibrational modes into account (obtained from DFT calculations of the global minimum structure, see Table I).

The avoided crossing model is applied only to clusters excited in those normal modes which split the orbital degeneracy of the d states (boldfaced in Table I). The total fraction of clusters which are in the vibrational ground state according to those normal modes is the product of the individual ground state population of each JT active

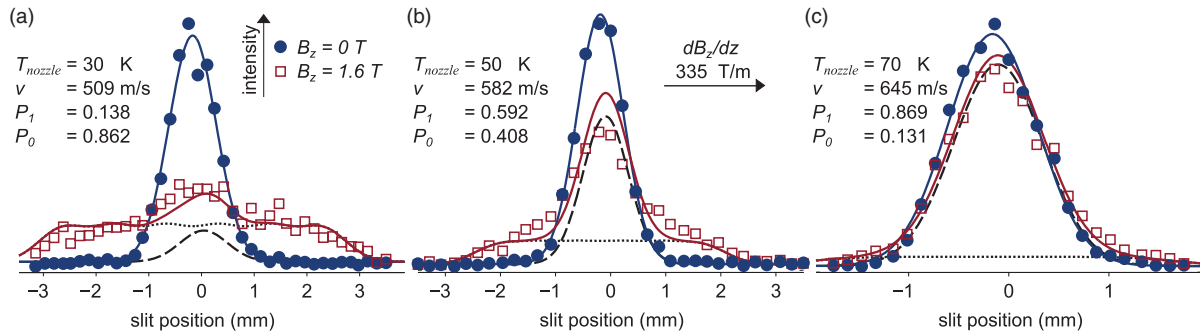


FIG. 2 (color online). Beam profile of Mn@Sn_{12} at $T_{\text{nozzle}} = 30$ K (a), 50 K (b), and 70 K (c) without (dots) and with (squares) a magnetic field applied. The simulated BP at 1.6 T (red line) is obtained as the sum of a contribution from the superatomic model (dotted line, P_0) and a contribution showing Brillouin-like response (dashed line, P_1). The contribution P_0 is given by the product of individual ground state populations of Jahn-Teller active modes $P_{0,i}(T_{\text{nozzle}})$ (see Table I) and $P_1 = 1 - P_0$. The range of slit positions is adjusted to the decreasing effect of the magnetic field at higher velocities v .

mode (the fully symmetric A_g mode leaves the orbital states degenerated and is therefore neglected). The sum of both fractions is the simulated BP plotted in solid red in Fig. 2. All simulated BPs are obtained with the assumption $T_{\text{vib}} \approx T_{\text{nozzle}}$ and with the magnitude of the magnetic dipole moment $\mu_0 = \sqrt{S(S+1)}\mu_B = 5.9\mu_B$. The simulated BPs are in very good agreement with the limiting superatomic response at low temperature and the nearly pure Brillouin type response at high nozzle temperatures. At 50 K [Fig. 2(b)], where neither of the two fractions dominates, experimental data and the two component model are not in full agreement. This discrepancy might well be related to the equivalent treatment of all JT active modes. Spin orientation can be expected to depend also on the type of distortion (i.e., rhombic and axial components of the transient ZFS).

Our interpretation of the experimental observations crucially depends on the assumption $T_{\text{vib}} \approx T_{\text{nozzle}}$. With typical source conditions and He as the carrier gas, the vibrational energy of the clusters in the molecular beam is hardly influenced by the supersonic expansion [30,31]. Therefore, if carrier gas and nozzle reach equilibrium, the vibrational temperature of the clusters after expansion is approximately equal to the nozzle temperature. The maximum Mach speed of He then is $v_{\text{He}} = \sqrt{5k_B T_{\text{He}}/m_{\text{He}}}$ [40] with the Boltzmann constant k_B , the mass of the He atom m_{He} , and the He temperature $T_{\text{He}} = T_{\text{nozzle}}$. Except at 16 K, the velocity of the clusters is below v_{He} and accordingly for all measurements in Fig. 2 it seems reasonable to use $T_{\text{vib}} \approx T_{\text{nozzle}}$. Because of velocity slip [40] v measured is in general smaller than v_{He} (this effect increases with the terminal Mach speed). At 16 K, however, the velocity v of the clusters is slightly higher than v_{He} , indicating insufficient cooling and indeed this explains the deviations in the central region of Fig. 1, caused by a small amount of clusters which are not in the vibrational ground state.

In conclusion, we have shown experimentally that the isolated cluster Mn@Sn_{12} in its vibrational ground state

can be understood as a true paramagnetic superatom. We have demonstrated the tremendous sensitivity of the field-induced response to the vibrational state of the cluster. It is concluded that the vibrationally induced distortion of the clusters equilibrium structure causes a coupling between spin and rotational degrees of freedom. Therefore, clusters which are vibrationally excited show a response according to the Brillouin function. The results presented here contribute experimental evidence for spin-lattice interactions mediated by solely internal molecular vibrations.

We acknowledge financial support by the *Deutsche Forschungsgesellschaft* through Grant No. SCHA 885/10-1. We thank Professor Peter Schwerdtfeger and the *Centre for Theoretical Chemistry and Physics* at Massey University, New Zealand for the hospitality and computer resources provided. We are also indebted to Dr. Behnam Assadollahzadeh and members from our work group for proofreading the manuscript. U.R. gratefully thanks the *Deutscher Akademischer Austauschdienst* for a traveling stipend and Professor Robert Berger for helpful discussions.

*To whom all correspondence should be addressed.
rohrmann@cluster.pc.chemie.tu-darmstadt.de

- [1] W. Gerlach and O. Stern, *Z. Phys.* **9**, 353 (1922).
- [2] J. B. Taylor, *Phys. Rev.* **28**, 576 (1926).
- [3] T. E. Phipps and J. B. Taylor, *Phys. Rev.* **29**, 309 (1927).
- [4] C. Weiser and P. E. Siska, *Z. Phys. D* **10**, 165 (1988).
- [5] E. Gershnabel, M. Shapiro, and I. S. Averbukh, *J. Chem. Phys.* **135**, 194310 (2011).
- [6] N. A. Kuebler, M. B. Robin, J. J. Yang, A. Gedanken, and D. R. Herrick, *Phys. Rev. A* **38**, 737 (1988).
- [7] D. C. Douglass, A. J. Cox, J. P. Bucher, and L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. B* **47**, 12 874 (1993).
- [8] M. B. Knickelbein, *Phys. Rev. B* **70**, 014424 (2004).
- [9] F. W. Payne, W. Jiang, J. W. Emmert, J. Deng, and L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. B* **75**, 094431 (2007).

- [10] X. Xu, S. Yin, R. Moro, and W. A. de Heer, Phys. Rev. B **78**, 054430 (2008).
- [11] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, Hoboken, NJ, 2005), 8th ed.
- [12] S. N. Khanna and S. Linderoth, Phys. Rev. Lett. **67**, 742 (1991).
- [13] X. Xu, S. Yin, R. Moro, and W. A. de Heer, Phys. Rev. Lett. **95**, 237209 (2005).
- [14] L.-F. Cui, X. Huang, L.-M. Wang, J. Li, and L.-S. Wang, Angew. Chem. **119**, 756 (2007).
- [15] B. Assadollahzadeh, P. R. Bunker, and P. Schwerdtfeger, Chem. Phys. Lett. **451**, 262 (2008).
- [16] M. J. Frisch *et al.*, GAUSSIAN 09, Revision C.01, 2009.
- [17] The Mn atom was positioned also on the outside of and incorporated into the cage. The local minimum energy was much higher than the I_h isomer or relaxation converged at the endohedrally doped structure.
- [18] V. Kumar and Y. Kawazoe, Appl. Phys. Lett. **83**, 2677 (2003).
- [19] P. Jena, J. Phys. Chem. Lett. **4**, 1432 (2013).
- [20] The Mulliken charge of Mn is +1.71 C in our DFT calculations (small core ECP).
- [21] The HOMO-LUMO gap (Kohn-Sham orbitals) is 2.7 eV, reflecting the nonmetallic character of the cluster. Hence spin polarization of the tin cage is not considered.
- [22] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, and H. Preuss, J. Chem. Phys. **86**, 866 (1987).
- [23] B. Metz, H. Stoll, and M. Dolg, J. Chem. Phys. **113**, 2563 (2000).
- [24] J. M. L. Martin and A. Sundermann, J. Chem. Phys. **114**, 3408 (2001).
- [25] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [26] J. P. Perdew, Phys. Rev. B **33**, 8822 (1986).
- [27] B. Assadollahzadeh, S. Schäfer, and P. Schwerdtfeger, J. Comput. Chem. **31**, 929 (2010).
- [28] M. Bühl and H. Kabrede, J. Chem. Theory Comput. **2**, 1282 (2006).
- [29] U. Rohrmann, S. Schäfer, and R. Schäfer, J. Phys. Chem. A **113**, 12115 (2009).
- [30] B. A. Collings, A. H. Amrein, D. M. Rayner, and P. A. Hackett, J. Chem. Phys. **99**, 4174 (1993).
- [31] J. B. Hopkins, P. R. R. Langridge-Smith, M. D. Morse, and R. E. Smalley, J. Chem. Phys. **78**, 1627 (1983).
- [32] Nozzle temperatures below 20 K are now achieved, with fluctuations below 0.01 K.
- [33] See Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevLett.111.133401> for a measurement of the BP of Bi atoms to calibrate the apparatus, also showing lower spatial resolution on the high field side.
- [34] X. L. R. Dauw, G. J. B. van den Berg, D. J. van den Heuvel, O. G. Poluektov, and E. J. J. Groenen, J. Chem. Phys. **112**, 7102 (2000).
- [35] C. Corliss and J. Sugar, J. Phys. Chem. Ref. Data **6**, 1253 (1977).
- [36] C. Ribbing and M. Odelius, Mol. Phys. **78**, 1259 (1993).
- [37] K. Fukui, H. Ohya-Nishiguchi, and N. Hirota, Mol. Phys. **71**, 1269 (1990).
- [38] C. C. Chancey and M. C. M. O'Brien, *The Jahn-Teller Effect in C60 and Other Icosahedral Complexes* (Princeton University Press, Princeton, NJ, 1997), 1st ed.
- [39] In fact, it is the antisymmetric product of the sixfold degenerate irreducible representation of the icosahedral double group that must be considered regarding spin orbitals. However, owing to the half filled orbital states, the result is identical.
- [40] S. Pokrant, Phys. Rev. A **62**, 051201 (2000).

Supplemental Material to "Stern-Gerlach Experiments on Mn@Sn₁₂ - Identification of a Paramagnetic Superautom and Vibrationally Induced Spin Orientation"

Urban Rohrmann* and Rolf Schäfer

*Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie,
Technische Universität Darmstadt, Petersenstraße 20, 64287 Darmstadt, Germany*

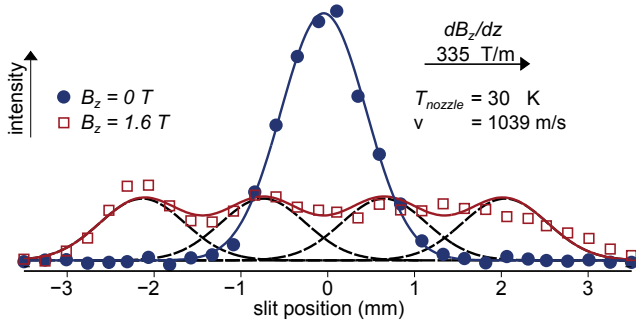


FIG. 1. Beam profiles of Bi atoms at $T_{\text{nozzle}} = 30$ K with velocity $v = 1039$ m/s of the molecular beam, without (blue) and with (red) an inhomogeneous magnetic field applied. The molecular beam entering the Stern-Gerlach magnet is split into four components with quantized z -component of the total electronic angular momentum. Under ideal conditions each component is deflected according to the z -component of the magnetic moment $\mu_z = g_J \cdot \mu_B \cdot J_z$ (black dashed lines). The measured data points at $B_z = 1.6$ T (red squares) are in reasonable agreement with the sum of those four components (red line). However, the components of the measured beam-profile are not well resolved on the high field side of the beam profile.

To calibrate the molecular beam apparatus, the spatial distribution (beam profile) of Bi atoms (total electronic angular momentum quantum number $J = 3/2$, Landé factor $g_J = 1.652$) is measured without and with the inhomogeneous magnetic field applied. A beam of Bi atoms is generated in the laser ablation source. In order to decrease the velocity v of the molecular beam, the expansion nozzle was held at 30 K. The beamprofile of Bi atoms and the velocity in the beam was measured to determine an average gradient of the magnetic flux density $dB_z/dz = 335$ T/m at a current of 14 A (see Fig. 1). The calibration procedure was described in detail in the experimental section of a previous publication. Here we present the beam profile of Bi atoms recently measured to recalibrate the apparatus in order to point out the decreasing spatial resolution in the direction of the field gradient. The z -component of the total electronic angular momentum $J_z \hbar$ of isolated atoms in the beam is a constant of motion (i.e. J_z is a good quantum number).

The atomic beam is generated in zero magnetic field and the population of all $2J + 1$ degenerate magnetic states is equal. Under the influence of the inhomogeneous magnetic field the atomic beam is split into $2J + 1$ components. If every atom in the beam has the same velocity and is exposed to the same field gradient, the shift of every atom in the ensemble with a certain value of J_z would be equal. The beam profile with a magnetic field applied then is the sum of $2J + 1$ beam components with exactly the same relative distribution as the molecular beam entering the deflection magnet, but with an amplitude $1/(2J + 1)$ of the original beam. The shift of the components relative to the maximum of the beam profile without a magnetic field applied is proportional to J_z . The beam profile at zero field is described by a gaussian function (blue line in the figure), fitted by least square procedure. The beam profile with the inhomogeneous magnetic field applied is the sum (red line) of $2J + 1$ gaussian functions (black dashed lines). Just like in the measurements of Mn@Sn₁₂ at $T_{\text{nozzle}} = 16$ K, the components deflected towards low field (low field seeking states) are well resolved, whereas the high field seeking components are broadened and therefore not resolved. A possible origin of this smearing is minor misalignment of the molecular beam and the Stern-Gerlach magnet. If the molecular/atomic beam is slightly tilted towards the higher field direction, the gradient of the magnetic flux density also depends on the distance traveled through the magnet. The flux density and its gradient increase while passing through the magnet, and the change in field gradient causes a broadening effect on the molecular beam, in addition to the deflection. Clusters/atoms in a high field seeking state will be further deflected towards high field, increasing the spatial variation of the gradient and therefore the broadening effect. On the other hand, the effect caused by the misalignment is (partially) compensated by the deflection towards lower field. In essence, what is important for the interpretation of our magnetic beam deflection experiments on Mn@Sn₁₂ at $T_{\text{nozzle}} = 16$ K, due to experimental imperfections the components of a molecular beam deflected towards increasing field is slightly broadened and therefore smeared out.

* Author to whom correspondence should be addressed, email address: rohrmann@cluster.pc.chemie.tu-darmstadt.de

Atomic domain magnetic nanoalloys - interplay between molecular structure and temperature dependent magnetic and dielectric properties in manganese doped tin clusters [†]

Urban Rohrmann,^{*a} Peter Schwerdtfeger,^b and Rolf Schäfer^a

We present extensive temperature dependent (16–70 K) magnetic and electric molecular beam deflection measurements on neutral manganese doped tin clusters Mn/Sn_N ($N=9-18$). Cluster geometries are identified by comparison of electric deflection profiles and quantum chemical data obtained from DFT calculations. Most clusters adopt endohedral cage structures and all clusters exhibit non-vanishing magnetic dipole moments. In the high temperature regime all species show exclusively high field seeking magnetic response and the magnetic dipole moments are extracted from the shift of the molecular beam. At low nozzle temperatures, some of the clusters show considerably broadened beam profiles due to non-uniform deflection in the magnetic field. The results reflect the influence of the chemical environment on the magnetic properties of the transition metal in atomic domain magnetic nanoalloys. Different ground state spin multiplicities and coupling of rotational and vibrational degrees of freedom with the spin angular momentum of isolated clusters of different size apparently cause these variations of spin orientation. This is discussed by taking electronic and molecular structure data into account.

1 Introduction

Transition metal doped clusters are a promising class of nanoalloys with interesting composition and size dependent properties.^{1,2} Affecting electronic and molecular structure, physical and chemical properties can be tuned by the choice of the transition metal and host element and their atomic composition.^{2,3} Clusters with unpaired electrons are promising candidates for the development of nano-structured magnetic materials.^{4,5} While our interest is focused on the properties of the isolated clusters and especially the influences of the molecular topology on the magnetic properties, some of these clusters are highly stable and can possibly serve as building blocks for the synthesis of advanced materials.^{6,7} In order to understand and to systematically design materials based on the integrity of nanostructures that form a super lattice, a better understanding of the cluster building blocks is highly desirable. An improved fundamental understanding of the intrinsic properties of clusters will allow to get a better view of the interactions in nanostructured materials. To explore the third dimension of the periodic table,⁷⁻⁹ isolated clusters in the gas phase are an

ideal starting point.⁷

In recent publications^{10,11} we investigated the dependence of spin angular momentum orientation on the size and temperature of $\text{Mn}@ \text{Sn}_N$ clusters ($N=12, 13, 15$). The specific molecular structure of $\text{Mn}@ \text{Sn}_{12}$ (I_h) gives rise to quasi atomic magnetic response in the vibrational ground state, whereas excited normal modes that break the spin microstate degeneracy induce spin orientation. This purely internal vibrationally induced spin orientation process has to our knowledge not been considered in related work. It is an example of how the uncommon chemistry of semimetal/metal clusters can contribute to a more complete fundamental understanding of molecular systems in general. In the present work we focus on the effect of the individual molecular cage structure depending on the number of Sn atoms. We present results from electric beam deflection experiments on the Mn/Sn_N clusters together with an extended investigation of the magnetic response. In addition the clusters are studied extensively in terms of density functional theory (DFT) to obtain the ground state electronic spin multiplicity, geometry, dielectric properties and vibrational normal modes. The molecular topologies, vibrational spectra and spin multiplicities of the clusters are taken into account in order to rationalize the influence of the tin cage on the magnetic response of the nanoalloys.

2 Dielectric and Magnetic Properties from Molecular Beam Deflection

The properties of small clusters do not only depend on size and composition of the object itself, but also on its environment.

[†] Electronic Supplementary Information (ESI) available: The structures of the dianionic tin cages, an exemplary mass spectrum of the cluster species including a brief description of a procedure implemented to fit the mass spectra by gaussian functions, detailed geometrical parameters of the doped clusters required for the molecular dynamics simulations and a method to obtain experimental estimates of the vibrational temperature of the clusters in the molecular beam. See DOI: 10.1039/b000000x/

^a Eduard-Zintl-Institut, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, Germany. E-mail: rohrmann@cluster.pc.chemie.tu-darmstadt.de

^b Centre for Theoretical Chemistry and Physics, Massey University, Albany, New Zealand.

Experiments on isolated clusters allow to study size selected neutral clusters in the vacuum, without obscuring the intrinsic properties. In molecular beam deflection experiments, the spatial distribution (beam profile) is measured size selectively without and with an applied inhomogeneous magnetic or electric field in order to investigate the response of the clusters (Stern-Gerlach and Stark experiment, respectively).

Electric beam deflection experiments are established as a tool to probe the dielectric properties of neutral clusters and molecules.^{12–20} The influence of the electric dipole moment and polarizability of a cluster, the role of its molecular structure and thermal effects have been studied extensively. Experimental observations on homo-^{18,21–24} and hetero-atomic^{19,25} clusters and molecules^{15,16} can be reproduced by models taking these properties into account, extracted from electronic structure calculations. If magnitude and orientation of the electric dipole moment allow to discriminate possible isomers, matching the simulations with the experimental results allows to identify the topology of the cluster.^{18–20} However, thermal effects can considerably affect the results.^{18,26} While this is an opportunity to study interesting dynamical effects like isomerisation¹⁸ and thermally induced symmetry breaking,^{27,28} for structure determination the clusters have to be vibrationally cold (i.e. rigid) to exclude such effects.

In magnetic beam deflection experiments the response of the cluster ensemble to an inhomogeneous magnetic field is measured. Like in Stern and Gerlach's original experiment on silver atoms,²⁹ the component of the electronic angular momentum in the direction of the field (defined by the z -axis) causes this effect. The electronic angular momentum states are eigenstates of the Hamiltonian in isolated atoms and the magnitude of the angular momentum and the component along the field axis are constants of motion (in case of small perturbation). Hence, the quantum numbers representing total electronic angular momentum J and its z -component M_J are good quantum numbers at commonly available magnetic fields.³⁰ A beam of atoms is therefore split up into components with $M_J = -J, -J+1, \dots, +J$ (or with zero electronic orbital angular momentum this reduces to $M_J = M_S = -S, -S+1, \dots, +S$, with the principal electronic spin quantum number S and its z -component M_S), because each atom experiences a constant force proportional to M_J (M_S). Recently we demonstrated the same effect experimentally on the cluster Mn@Sn_{12} in its vibrational ground state.¹¹ In general, however, clusters in molecular beams show net deflection due to orientation of the magnetic dipole moment in the magnetic field. Hence, in the case of clusters (and other molecular systems) the component of the electronic angular momentum is commonly observed not to be a constant of motion.

The magnetic response of tin clusters doped with a single Mn atom depends critically on the size and temperature of the clusters.^{10,11} In order to rationalize these observations, we

study the Mn/Sn_N clusters by quantum chemistry (QC) methods combined with an evolutionary inspired optimization of the tin cage. Stark experiments are analyzed in order to identify the molecular structure of the clusters from simulations of the dielectric response. The experimentally verified topologies are then used to elucidate the magnetic response of the clusters in Stern-Gerlach experiments at cryogenic temperatures.

3 Quantum Chemical and Experimental Procedure

3.1 Quantum Chemistry

In order to obtain possible molecular structures of the manganese doped tin clusters and the ground state spin-configurations, the Mn/Sn_N clusters ($N = 9–18$) were studied by means of DFT in combination with global optimization of the tin cages.

The hybrid functional B3P86^{31,32} is used throughout the computational studies. It was found to reproduce the Sn_2 bond distance and electric polarizability in very good agreement with experimental data and coupled cluster calculations.^{18,33} The agreement of dielectric properties of the tin clusters with experimental observations is appealing,^{18,33} and in addition the functional is known to give good accuracy for transition metal compound geometries.^{34,35} It performs superior in reproducing the molecular vibrational spectrum in far-IR multi photon dissociation experiments on manganese doped silicon cluster cations among a choice of functionals.³⁶ Additionally, test calculations for Mn@Sn_{12} in the framework of long range corrected (LC) Tamm-Dancoff time dependent density functional theory³⁷ (TDDFT) reproduce the energy gap between highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals (HOMO-LUMO gap) obtained in our DFT studies,[‡] reflecting the reliability of the chosen functional for electronic structure calculations of transition metal doped tetrel clusters. However, one has to keep in mind that common hybrid functionals tend to over stabilize high-spin configurations in transition metal compounds, while pure generalized gradient approximation (GGA) favours low spin configurations.⁴⁰ In analogy to transition metal compounds, the tin cages can be considered as ligand spheres complexing a transition metal centre. Complexes of weak-field ligands require significant contribution of exact exchange to provide agreement with experimental observations, while there is increasing evidence that with strong-field ligands the relative spin-state energy is in better agreement with reduced Hartree-Fock exchange.⁴⁰ To investigate the influence of the choice of functional on the relative energy of the spin state, single point calculations are performed

‡ Private communication, A. Shayeghi. The TDDFT calculations were performed employing the same basis set and ECP used here, but LC ω -PBEh functional. For more details on the TDDFT calculations refer to refs. [38,39].

also with the pure GGA functional BP86^{32,41} at the optimized geometries.

Tin tends to form polyanions and the difference in electronegativity among Sn and Mn (0.41 on the Pauling scale) induces the idea that the clusters Mn/Sn_N might be understood as consisting of a Zintl polyanion Sn_N²⁻ and a Mn²⁺ ion. In analogy to Mg@Pb_N⁴², Bi_MSn_N^{19,25} and Na_MAl_N⁴³, the Mn doped Sn_N clusters are referred to as gas phase Zintl-compounds. According to Wade's rules, in the simplified picture of the charge transfer complexes Mn²⁺/Sn_N²⁻ particularly stable tin cages are formed with 2N + 2 skeletal bonding electrons and another two electrons localized at each Sn atom.¹⁰ In a first approximation we expect diamagnetic *closo* tin cages,⁸ hosting a paramagnetic transition metal ion with localized spin (according to large HOMO-LUMO gaps spin polarization on the tin cages is neglected).

Therefore, only the bare doubly charged Sn_N²⁻ anions were optimized using a genetic algorithm (GA) coupled with the Gaussian09 quantum chemistry program.^{44,45} Starting geometries for the GA were taken from a large pool of known metal, semimetal and rare gas clusters. The population of structures considered during global optimization had a maximum size of 100 individuals. After running for at least 250 generations the lowest energy structures were constant and convergence was assumed. During global optimization of the tin cages, the computationally efficient Los Alamos National Laboratory (LANL2) effective core potential (ECP) and corresponding double zeta basis sets (DZ) were employed.⁴⁶ We considered singlet (closed shell) and triplet (open shell) electronic configurations of the dianions in spin unrestricted self-consistent field (SCF) calculations. As discussed briefly in the ESI, with N = 13 and 14 the global minima of the polyanions do not correspond to hollow cage structures and we did not proceed with this method for N > 14. To obtain (nearly) spherical cage structures for the range N = 13–18 and in order to check the GA approach of the smaller cages, a simple electrostatic model is used to obtain start geometries for local optimization. The electrostatic energy of N equal charges on a unit sphere is minimized with respect to the position of the charges. The resulting geometries are scaled in order to obtain reasonable distances among neighbouring tin atoms.

We further investigated the lowest lying isomers of Sn_N²⁻ within a range of up to 1 eV (depending on the number of low lying isomers) by formally introducing a Mn²⁺ ion at the centre of mass of the host structures. To verify this simple, chemically inspired approach for the complex problem of optimizing binary cluster structures, we also added Mn²⁺ exohedrally and by taking the lowest energy isomer of the next larger Sn_N cluster^{18,33} and substituting one of the Sn atoms

by Mn.

The doped structures were relaxed within unrestricted open shell DFT calculations (B3P86/LANL2-DZ), taking total electronic spin angular momentum quantum numbers S = 1/2, 3/2, 5/2 and 7/2 into account. To finally obtain proper energies and dielectric properties we switched to the more accurate small core Stuttgart-Dresden-Bonn ECP (SDB)^{47,48} and corresponding triple zeta basis sets (TZ). The lowest energy isomer and structures within 0.5–1 eV above were relaxed and harmonic frequency analysis of the vibrational normal modes was performed to verify the structures found to be true minima on the potential energy surface (PES).

To calculate the dielectric properties and vibrational normal modes in the harmonic approximation, tight convergence is afforded in all SCF calculations and geometry optimizations.

3.2 Beam Deflection Experiments

A cluster with electric (magnetic) dipole moment $\vec{\mu}_{el}$ ($\vec{\mu}_{mag}$) travelling through an inhomogeneous field $\vec{\Gamma} = \vec{e}_z \Gamma_z$ with gradient $\frac{\partial \Gamma_z}{\partial z}$ is deflected by a force

$$\vec{F} = F_z \vec{e}_z = - \frac{\partial V}{\partial \Gamma_z} \frac{\partial \Gamma_z}{\partial z} \vec{e}_z, \quad (1)$$

where $\Gamma = E$ (B) is the electric field (magnetic flux density), V the potential energy of the cluster and $\mu_{el,z}$ ($\mu_{mag,z}$) = $-\frac{\partial V}{\partial \Gamma_z}$ the z-component of the corresponding dipole moment.

The cluster enters the electric (magnetic) field of length $l_{1,\Gamma}$ with velocity $\vec{v} = \vec{e}_x v_x$ and the deflection measured at the detector is

$$d = - \frac{l_{1,\Gamma}^2/2 + l_{1,\Gamma} l_{2,\Gamma}}{mv_x^2} \frac{\partial \Gamma_z}{\partial z} \frac{\partial V}{\partial \Gamma_z} = - \frac{\gamma(\Gamma)}{mv^2} \frac{\partial V}{\partial \Gamma_z}, \quad (2)$$

where $l_{2,\Gamma}$ is the field free distance between electrodes (magnet) and scanning slit, m is the mass of the cluster and $\gamma(\Gamma) = (l_{1,\Gamma}^2 + l_{1,\Gamma} l_{2,\Gamma}) \cdot \frac{\partial \Gamma_z}{\partial z}$.

In molecular beam deflection experiments, however, not the response of single clusters is measured, but of an ensemble of clusters of each size. If Φ_0 is the beam profile at zero field, the beam profile with an applied electric (magnetic) field is the convolution of Φ_0 with the deflections according to eq. 2 and taking the distribution function $\rho(\mu_{el,z})$ ($\rho(\mu_{mag,z})$) of the corresponding dipole moment into account. The principle of electric and magnetic beam deflection hence is the same; however, the distribution function of the dipole moments and its temporal evolution while passing the field depends on the kind of interaction (electric/magnetic).

The experimental setup for electric and magnetic beam deflection studies has been reported before^{10,11,21,49} and hence we focus only on experimental modifications made in the meantime. Manganese doped tin clusters are produced in a

§ The singlet electronic configurations of Sn_N²⁻ are indeed lower in energy compared to the putative global minimum triplet structures according to our GA-DFT investigations.

laser ablation source with a temperature controlled nozzle at a repetition rate of 10 Hz. Targets are prepared from an alloy of 5 at. % Mn in tin, fused in a furnace at 800 °C under vacuum. After a period of 2 h the sample is removed from the furnace and rapidly cooled down to room temperature to avoid segregation.

Before a part of the Mn/Sn mixture is evaporated by a short pulse of 1064 nm wavelength from a Nd:YAG laser, a small amount of helium (7 bar background pressure) is introduced into the source chamber. The clusters grow in the helium atmosphere and subsequently the gas/cluster mixture passes a nozzle of 2 mm diameter and 60 mm length. Before reaching the cold copper part of the nozzle (25 mm), the mixture passes a leading section of the nozzle made from Teflon to isolate the chamber (which is at approximately room temperature) from the nozzle that can be cooled to 15 K while operating the source. Collisions of the carrier gas rapidly transfer heat from the clusters to the nozzle and in general we assume the clusters to reach thermal equilibrium in the nozzle, before the carrier gas is expanded into high vacuum, forming a molecular beam of doped and pure tin clusters.

We worked with rather short valve opening durations (ca. 250 μ s vs. 400 - 600 μ s in our earlier work), in order to achieve slow clusters in the beam with sufficient dwell time (≈ 1.5 ms) for the helium/cluster mixture. An important difference to earlier work is the extended delay of the laser vaporization pulse (now ca. 600 μ s vs. 200–400 μ s in previous work), relative to the signal for the helium valve. In previous studies the laser was triggered within the opening time of the valve, which effectively generated clusters in the early stage of rising pressure in the chamber. This lead to sharper supersonic expansions and generated clusters with rotational temperatures well below T_{nozzle} . The supersonic expansion into high vacuum is slightly softer with late evaporation. As discussed in section 4.2.1, this causes rotational temperatures T_{rot} of the clusters of approximately 10 K, compared to 3–8 K commonly considered in our earlier investigations.^{18,19} The influence of the adiabatic expansion on the vibrational temperature of clusters in seeded supersonic molecular beams depends on the carrier gas. It has been found that He carrier gas hardly reduces the vibrational temperature, even with sharp supersonic expansion.^{50,51} Therefore, if equilibrium of clusters and nozzle is reached, $T_{vib} \approx T_{nozzle}$. To elucidate this assumption T_{vib} is extracted from the magnetic deflection experiments of Mn@Sn₁₂ (see ESI) and while $T_{vib} \approx T_{nozzle}$ in the range of 30–70 K has been found, at lower nozzle temperatures equilibration is insufficient and $T_{vib} > T_{nozzle}$.[¶]

After expansion into high vacuum, the molecular beam passes a double skimmer with 2 mm diameter and subsequently a fast shutter which is employed to measure the

velocity of the clusters in the molecular beam. Further downstream the molecular beam is collimated by two slits (250 μ m x 1.75 mm), forming a molecular beam with rectangular shape which passes the deflection units (the electrodes and pole faces have the well known shape to produce two-wire field analogues, $l_{1,E} = 150$ mm, $l_{1,B} = 80$ mm).^{52,53} The clusters then pass a drift region ($l_{2,E} = 159.0$ cm, $l_{2,B} = 123.3$ cm) before entering the time-of-flight (TOF) mass spectrometer through a scanning slit (450 μ m x 1.5 cm) which is moved by a step motor to measure the spatial distribution of the molecular beam. The clusters are ionized by a He/F₂ excimer laser (157 nm) approximately 20 cm before the ions are extracted orthogonally by an acceleration unit working in Wiley-McLaren time focus mode. At each position of the scanning slit, mass spectra are measured without and with an electric/magnetic field applied. To reach acceptable signal to noise ratios 100–150 spectra are average. The positions are chosen randomly from a set of equally spaced coordinates and every position is measured three times in total. In the ESI we present an exemplary mass spectrum and explain briefly a method employed in this work to fit gaussian functions to the mass spectra. The molecular beam profiles are obtained from the integrated signals of the mass spectra as a function of the slit position. The experimental uncertainties in Stark deflection experiments is $\Delta\mu_{el} \approx \pm 0.2$ D, depicted by the shaded grey area in Fig. 3 to reflect the experimental resolving capabilities. In the magnetic deflection studies we assume uncertainties of the magnetic dipole moments of $\Delta\mu_{mag} \approx \pm 1$ μ_B . The estimated measurement errors are mean values. Especially for clusters with very low intensity ($N=9, 10, 18$) augmented errors should be considered.

4 Results and Discussion

This section organizes as follows. The QC studies are presented first, focusing on the dielectric properties and relative energies of the doped clusters with respect to the electronic spin configuration and molecular structure. These results in combination with electric deflection experiments are then used to identify the structural isomers present in the molecular beam. The magnetic beam deflection experiments at $T_{nozzle} = 30, 50, 70$ K allow to extract the magnitude of the magnetic dipole moment from the shift of the molecular beam. At $T_{nozzle} = 16$ K an appreciable amount of each cluster species is expected to populate the vibrational ground state, distinctively affecting the magnetic response. A microscopic model is employed, taking the Zeeman energy levels into account to qualitatively investigate the influence of the rotational energy spectrum and spin multiplicity of the isomers on the magnetic response of the ensemble of rigid clusters.

[¶] The limited thermalization at very low T_{nozzle} is also reflected by the velocity of the clusters.¹¹

4.1 Quantum Chemistry - Manganese doped clusters

The dianionic tin cage structures are briefly discussed in the ESI. For all cluster sizes the exohedrally and substitutionally doped clusters either have considerably higher energies (2–4 eV at LANL2-DZ level of theory), regardless of the spin state. To exemplify this, the exohedrally doped isomer of Mn@Sn_{12} (12.2.s) is included at the B3P86/SDB-TZ level of theory. In the range of $N=10$ –16 the symmetry of the lowest energy hollow tin cages is retained on most doped clusters with sextet electronic spin multiplicity and in several cases the geometries of different cages converge at the same optimized structure after doping. Only with $N=11$ and $S=5/2$ (11.1.s), the Sn atom sitting on the C_2 axis of the C_{2v} symmetric cage is slightly tilted, resulting in a C_s symmetric structure. On the other hand, the clusters with quartet states are distorted due to the Jahn-Teller (JT) effect, and consequently greater numbers of low lying isomers are found. Up to $N=12$ the minimum energy structure corresponds to the global minimum molecular cage identified by the GA. However, the Mn/Sn_9 cluster 9.0.s with $S=5/2$ does not retain the D_{3h} symmetry of the empty host structure. The cage opens on one of the trigonal sites of the prism and distorts into a bowl-shaped structure. The remaining clusters have *closo* cages, apart from one exception; the Mn@Sn_{11} cluster 11.0.q ($S=3/2$), for which the geometry optimization after doping of the C_{2v} cage resulted in a C_{5v} symmetric structure, an icosahedron with one missing vertex. The clusters Mn@Sn_{17} and Mn@Sn_{18} are unstable to distortion of the Mn atom from the centre of mass, reflecting the large size of the host structures.

The resulting optimized cluster geometries are shown in Fig. 1 together with their relative energies (B3P86 bold, BP86 italic) and electric dipole moment, electric polarizabilities and spin multiplicities. Additional data required for the MD simulations of the dielectric response (components of the electric dipole moment and moments of inertia in the molecular fixed frame) are presented in Tab. 1 in the ESI. In the case of Mn/Sn_{12} we also include the exohedrally doped species at the same level of theory to point out the sensitivity of the electric dipole moment on the position of the manganese atom. According to the difference in electronegativity of the elements involved, exohedrally doped binary clusters are expected to have considerably larger dipole moments than the corresponding pure tin cluster. This can be observed for the 12.2.s structure, which has the largest magnitude of the electric dipole moment $\mu_{el,0}$ of all structures in Fig. 1 and approximately twice that of the global minimum structure of Sn_{12} as obtained in ref. [18]. The lowest energies of the doped clusters are obtained for those geometries with Mn close to the centre of mass. Although the electric dipole moment depends on the geometrical isomer and the spin state, all clusters investigated here except Mn/Sn_9 have considerably reduced electric dipole

moments in the ground state compared to the corresponding pure tin clusters as presented in ref. [18]. While in Mn/Sn_9 the large dipole moment results from the small size of the host structure, the clusters Mn@Sn_{17} and Mn@Sn_{18} have cages too large to retain nearly spherical symmetry. The Mn atom is distorted from its central position, causing enhanced electric dipole moments for the larger endohedrally doped clusters, compared to the range $N=10$ –16. The relative energies of the clusters obtained at various electronic spin multiplicities suggest quartet electronic ground states for Mn@Sn_{11} and Mn@Sn_{16} at the B3P86/SDB-TZ level of theory. The remaining clusters all have lowest energy with $S=5/2$. However, the difference among spin isomers is in some cases below 0.1–0.2 eV, and the energies obtained in single point calculations with the BP86 GGA functional are lower for the quartet spin states. For clusters with near degenerate spin isomers ($N=10, 13, 14, 15, 18$) it is not possible to clearly identify the ground state electronic spin configuration from the DFT calculations. However, Mn/Sn_9 , Mn@Sn_{12} and Mn@Sn_{17} have high-spin electronic ground states using the hybrid or GGA functionals. Neglecting electronic orbital contributions we expect the corresponding clusters to have spin only magnetic dipole moments of approximately $5.9 \mu_B$ (taking into account the Landé factor of the free electron $g=2$). The remaining clusters should have magnetic dipole moments of $3.8 \mu_B$ or $5.9 \mu_B$ (corresponding to $S=3/2$ and $S=5/2$), or intermediate values if quasi-degenerate spin states exist and become populated with significant probability.

4.2 Beam Deflection Experiments

Experimentally measured beam profiles of the Mn doped clusters with $N=9$ –18 are displayed in Fig. 2. For each cluster size the beam profiles measured with an applied magnetic field of 1.5 T at $T_{\text{nozzle}} = 16$ K (upper panel, red squares, Mn/Sn_9 : 30 K) and with an applied electric field of 15 kV (lower panel, red squares) at $T_{\text{nozzle}} = 30$ K are presented together with the beam profiles at 0 T / kV (blue dots). The measured data points at zero field and with an applied field are fitted by a Gaussian function (blue solid line and red dashed line), with the constraint of constant integral value. In addition we show, as described in the corresponding subsections, beam profiles obtained by molecular dynamics (MD) simulation of the response to the electric field according to the structural and dielectric properties obtained from the DFT calculations (solid red line, solid grey line, and solid green line for $S=5/2$, $3/2$ and $1/2$ isomers, respectively). In the case of Mn@Sn_{11} , Mn@Sn_{12} and Mn@Sn_{14} the beam profiles according to quasi-atomic response with $S=3/2$ (dotted grey line), $5/2$ (dotted red line) and $1/2$ (dotted green line) with an applied magnetic field are also displayed (upper panels). We show only one set of beam profiles for each cluster species.

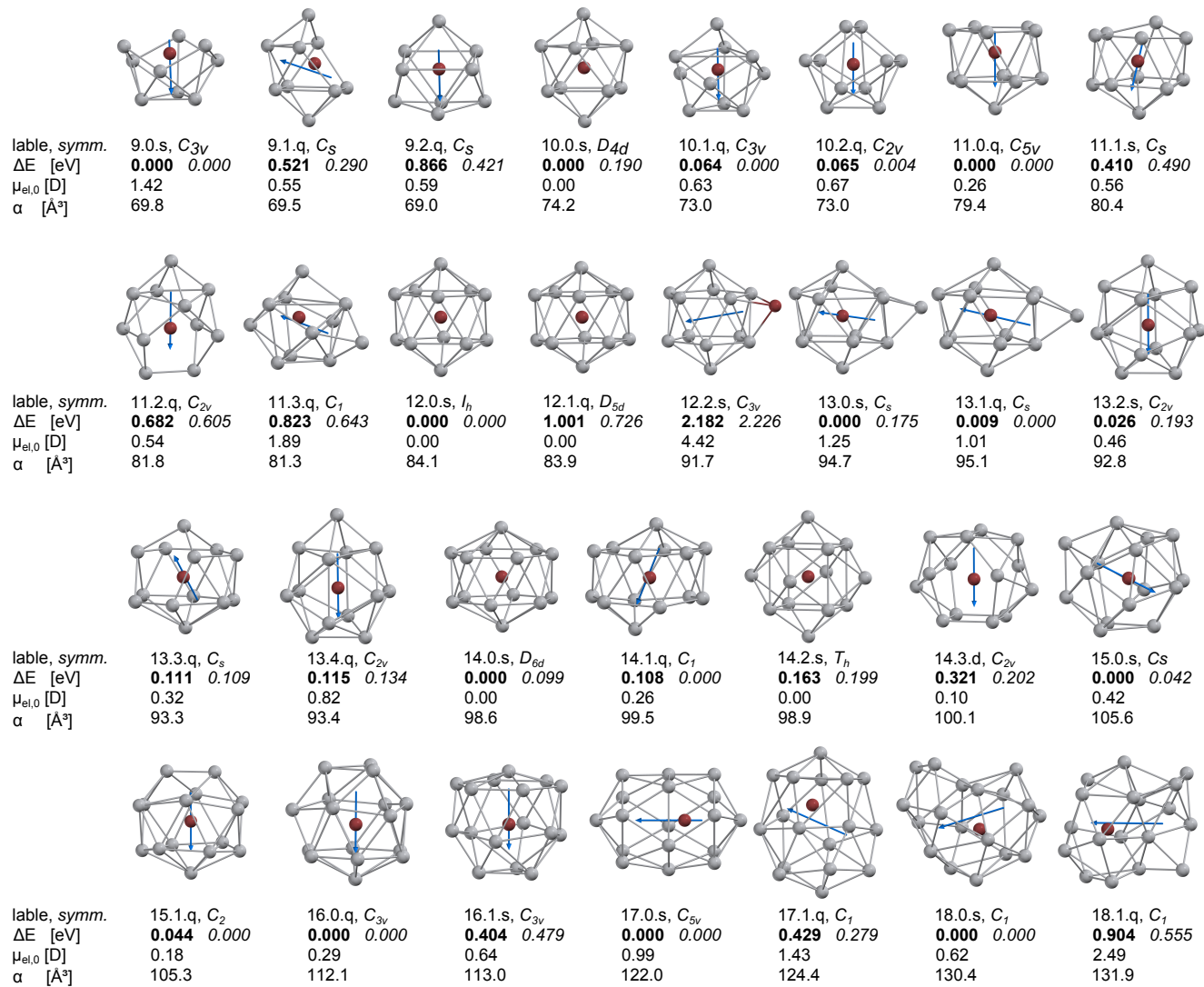


Fig. 1 Lowest energy isomers of the Mn/Sn_N clusters with $N=9-18$ as obtained by DFT (Mn red, Sn gray). The arrows represent the orientation of the electric dipole moment in the cluster. The first line of tabulated data of each structure is the label of the isomer as used in the text with [number of Sn atoms].[energetic order (B3P86)].[letter for spin multiplicity (2 = d, 4 = q, 6 = s)] and the point group symmetry. The second line shows the relative energy ΔE compared to the global minimum obtained with B3P86 hybrid functional (bold) and the relative energy obtained in single point calculations with BP86 pure GGA functional (italic) at the same geometry. The last two lines represent the magnitude of the electric dipole moment $\mu_{el,0}$ and the isotropic static electric polarizability α . For more details (components of the electric dipole moment and the components of the moment of inertia) refer to the ESI.

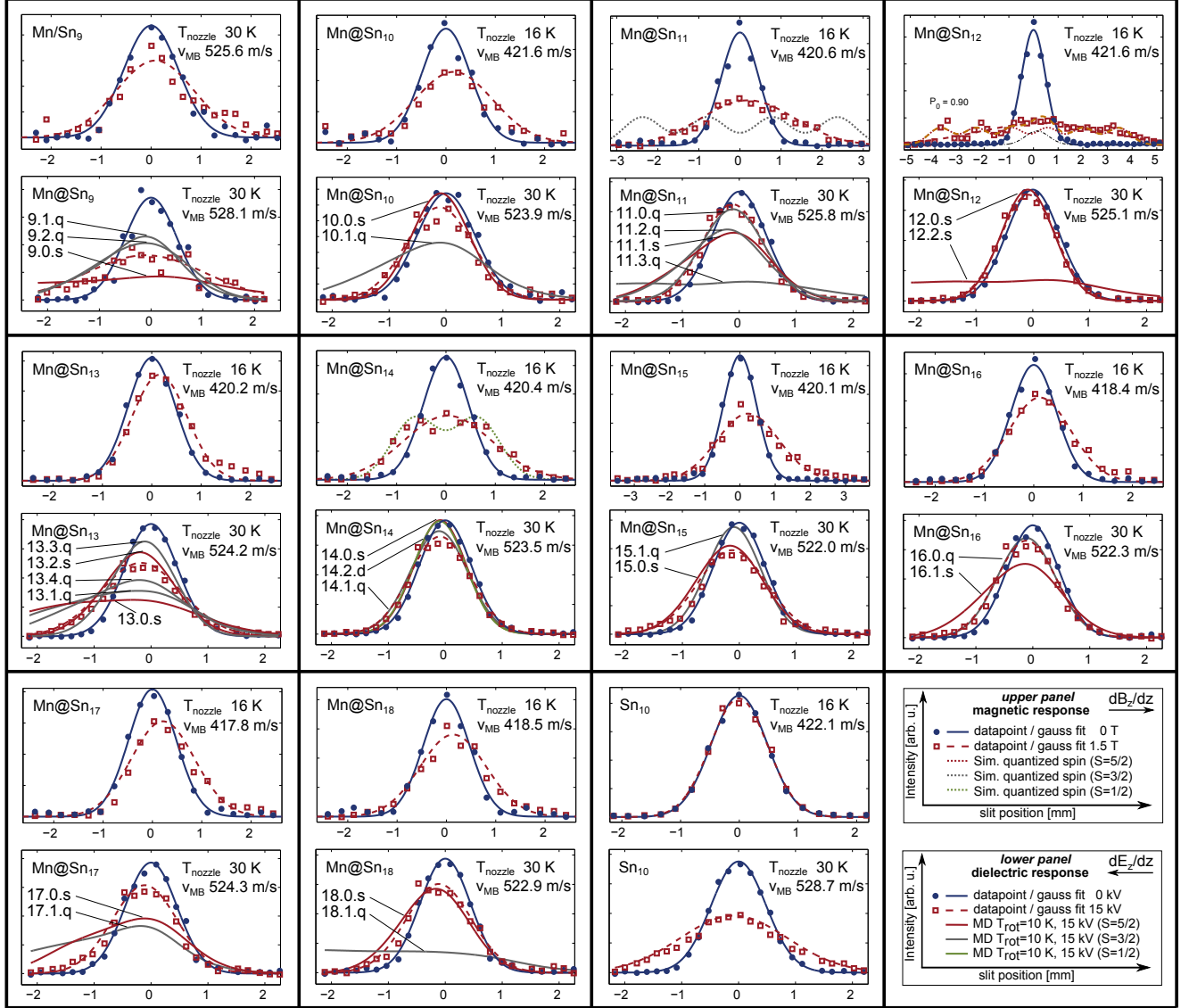


Fig. 2 Beam profiles of the clusters Mn/Sn_N with $N=9-18$ and Sn_{10} measured with an inhomogeneous magnetic field (upper panel, $B_z = 1.5$ T) and electric field (lower panel, deflection voltage $U_{defl} = 15$ kV). In order to analyze by first order perturbation theory the measured beam profiles (blue dots without and red square with an applied field), Gaussian functions are fitted to the data points (solid blue line and dashed red line). Upper panels: For Mn@Sn_{11} , Mn@Sn_{12} and Mn@Sn_{14} we show the beam profiles according to quasi-atomic paramagnetic response for $S=3/2$ (grey dotted line), $S=5/2$ (red dotted line) and $S=1/2$ (green dotted line), respectively. For Mn@Sn_{12} a two-component fit¹¹ is shown (dashed orange line), corresponding to $T_{vib} = 28$ K (see ESI). Lower panels: The dielectric response of the isomers shown in Fig. 1 obtained by MD simulation is displayed in the lower panels, with solid green, grey and red lines for $S=1/2$, $S=3/2$ and $S=5/2$ spin-isomers. Additionally the labels corresponding to Fig. 1 are included.

But the electric and magnetic dipole moments presented in Figs. 3 and 4 and also the vibrational temperatures extracted in the ESI are the mean value of two measurements at each temperature, with identical settings of the experimental parameters.

4.2.1 Stark effect

a) extraction of the electric dipole moments

Figure 3 shows the apparent electric dipole moment of the doped clusters, obtained by first-order perturbation theory (FOPT) from the broadening of the molecular beam recorded at $T_{\text{nozzle}} = 30, 50$ and 70 K. The electric dipole moment is extracted from the variance of the Gauss fits with (σ_{on}^2) and without (σ_{off}^2) applied field.^{18,20} We do not show the effective polarizabilities of the clusters obtained from the shift of the maxima, but taking into account the static electric polarizabilities and polarization of the dipole distribution²⁰ allows to quantitatively reproduce the trend observed for the doped clusters with $T_{\text{rot}} = 10$ K. The cluster Mn@Sn_{12} , which has no permanent electric dipole moment according to its molecular structure, shows negligible broadening of the molecular beam. The static electric polarizability extracted from the shift of the beam profile is 89.3 \AA^3 at 30 K and 86.6 \AA^3 averaged over $30\text{--}70$ K, in good agreement to the isotropic polarizability of 84.1 \AA^3 obtained from DFT (relative error: 6.2%).

To demonstrate the effect of the dopant atom on the electric dipole moment of the host structure, we have included the measured electric dipole moments of the pure tin clusters from ref. [18]. In Fig. 2 we show in addition to the doped clusters the beam profiles of Sn_{10} obtained from our new datasets. The apparent electric dipole moment obtained by FOPT is 0.63 D in excellent agreement to the value of 0.63 D predicted by DFT¹⁸. We want to point out that in ref. [18] the dipole moment obtained by FOPT is only 0.49 D but MD simulations of the response taking into account a rotational temperature of 3.5 K allow to reproduce the experimental data. In the experiments presented here the rotational temperature of the clusters is expected to be higher due to late evaporation (refer to section 3.2). The assumption of lower interaction energy with the external field compared to the rotational energy of the cluster hence is a more reasonable approximation and the result indeed provides evidence for higher rotational temperatures.

With increasing nozzle temperature, as shown in Fig. 3, the magnitude of the apparent electric dipole moment is reduced, reflecting the sensitivity to thermal excitation of vibrational modes. Comparison of the electric dipole moments obtained at $T_{\text{nozzle}} = 30$ K and 50 K shows considerable quenching of the apparent electric dipole moment for clusters with $N = 9, 13, 17$ and 18 . Accordingly, even at 30 K not all clusters can be expected to be strictly rigid and the electric dipole moments reported here for $T_{\text{nozzle}} = 30$ K are considered as lower limit. However, except for Mn@Sn_{17} the values obtained ex-

perimentally agree very well with the trend apparent in the DFT studies. Mn/Sn_9 has a large dipole moment compared to the remaining clusters, reflecting the effect of the bowl shaped molecular cage. The doped clusters with $N = 10\text{--}16$ have considerably smaller electric dipole moments, compliant to the endohedrally doped structures predicted. Except for Mn@Sn_{15} and Mn@Sn_{18} , even the more asymmetric cluster species have small electric dipole moments compared to the pure tin clusters with the same number of Sn atoms.

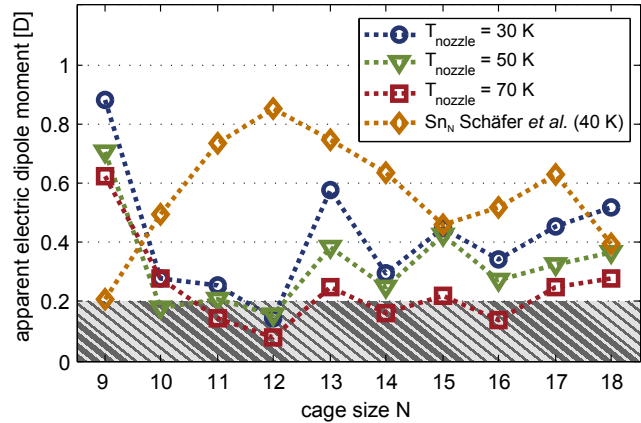


Fig. 3 Apparent electric dipole moments of Mn/Sn_N clusters produced at nozzle temperatures $T_{\text{nozzle}} = 30$ K (blue circles), 50 K (green triangles) and 70 K (red squares). The orange diamond shape is the measured electric dipole moment of the pure clusters Sn_N as presented in ref. [18]. Data points are connected by a dotted line with corresponding colour as a guide to the eye. The electric dipole moments are extracted from the variance of Gaussian functions fitted to the molecular beam profiles without and with an electric field applied (deflection voltage $U_{\text{def}} = 15$ kV).

b) molecular dynamics simulations

In Fig. 2 (lower panels) we show the beam profiles of the doped clusters obtained by MD simulation of the dielectric response as reported in refs. [18–20,54]. The experimental parameters (deflection voltage, velocity of the clusters and rotational temperature), dielectric properties and moments of inertia obtained from the QC studies are used to simulate the response of the clusters, taking into account the data from Tab. 1 (ESI) of the structures depicted in Fig. 1.

The large drop of intensity of Mn/Sn_9 in the central region of the experimental beam profile (z_0) allows to identify this cluster as a non-closed molecular cage, with the manganese atom close to the centre of mass. The beam profile measured with an applied field (red squares) shows slightly better agreement with the simulation of the higher lying quartet isomers. However, the precision of the relative intensities with/without field is doubtful due to the very low intensities, and it is therefore not possible to uniquely identify the spin isomer of this

cluster by its dielectric response. But the electric dipole moment of a tin cluster with a Mn atom attached exohedrally can be expected to be much larger, which would cause the molecular beam to be almost depleted, ruling out such topologies. The electric dipole moment of exohedrally doped Mn/Sn₉ obtained at B3P86/LANL2-DZ level of theory reflects this. With the D_{3h} (minimum energy) cage found by the GA and after relaxation of the Mn doped cluster we obtain for the structure corresponding to the 9.0.s ($S=5/2$) cluster 0.89 D, and for the exohedrally doped ($S=5/2$) cluster 3.93 D.

The experimental data of Mn@Sn₁₀ corresponds much better to the simulated beam profile of 10.0.s than to 10.1.q, but the vanishing dipole moment of 10.0.s does not reproduce the small drop of intensity observed at z_0 . The isomer 10.2.q is only a slightly distorted geometry of 10.1.q (both closely related to the tetra-capped trigonal prismatic geometry of Sn₁₀) with similar dielectric properties and is not included in the figure. The augmented uncertainty due to low intensity possibly causes the observed drop of the beam profile with an applied field. Hence, the extracted dipole moment in Fig. 3 as well as the discrepancies in the experimental data and the simulated response of 10.0.s are considered primarily as experimental error. But it might also be related to presence of multiple isomers in the molecular beam. The relative energy of the two isomers is only 64 meV (-190 meV) with B3P86 (BP86) functional, and regarding typical errors of total energies in DFT, the spin isomers might both be present in the molecular beam. If the beam does contain both isomers, the isomer 10.0.s contributes stronger and hence can be expected as lower in energy as predicted by the hybrid functional.

The next larger cluster, Mn@Sn₁₁ shows dielectric response in excellent agreement to the lowest energy, quartet electronic ground state isomer 11.0.q. As expected, the next higher sextet spin isomer 11.1.s is further destabilized with the BP86 functional, but the relative energy of 410 meV obtained with B3P86 is large enough to expect only the ground state isomer to contribute significantly to the ensemble in the molecular beam.

The beam profile of the icosahedral cluster Mn@Sn₁₂ is only shifted in the direction of the gradient of the electric field, as mentioned in ref. [11]. This reflects a vanishing permanent electric dipole moment as dictated by the inversion symmetry of the molecular cage structure of 12.0.s, as expected from earlier studies in the context of quantum chemical investigations and photoelectron spectroscopy on similar species.^{1,2} The small drop of intensity is regarded as measurement error, which is likely to result from intensity fluctuations and small errors in beam alignment. The observed shift is well explained by the isotropic electric polarizability of the cluster obtained from DFT as mentioned above.

Mn@Sn₁₃ has the largest apparent electric dipole moment of the ground state geometries of doped clusters with $N > 9$.

All isomers investigated by DFT are close in energy and exhibit non-vanishing electric dipole moments, but the simulated beam profile of each isomer deviates considerably from the measured data. The two lowest energy quasi-degenerate isomers 13.0.s and 13.1.q produce simulated beam profiles with considerable intensity on the left edge of the figure. This is not observed at all, instead the beam profile intensity follows closely on both sides the simulation according to 13.2.s, and in the central region lies between 13.2.s and 13.4.q. Harmonic analysis of the vibrational normal modes shows that all Mn@Sn₁₃ isomers found have low vibrational frequencies. Hence, even at $T_{nozzle} = 30$ K the majority of clusters is vibrationally excited, affecting the apparent electric dipole moment. The dielectric response does not allow to assign a molecular structure in this case, but the magnitude of the electric dipole moment points towards an endohedrally doped molecular cage cluster.

The beam profile of Mn@Sn₁₄ measured with applied electric field is reproduced rather well by the simulations of the spin-isomer 14.1.q with $S=3/2$. The lowest energy isomer 14.0.s obtained with B3P86/SDB-TZ and 14.2.s (simulated beam profile not shown) have vanishing permanent electric dipole moment due to inversion symmetry and accordingly cannot reproduce the drop of intensity at z_0 . The electric dipole moment of 14.3.d is also too low to reproduce the measured data. The energetic order is however different with BP86, suggesting 14.1.q as the ground state isomer. Here B3P86 seems to over stabilize the sextet spin isomer.

The dielectric response of the clusters Mn@Sn₁₅ and Mn@Sn₁₆ measured experimentally is reproduced very well by the simulations of the response according to the sextet (15.0.s) and quartet (16.0.q) isomers, respectively. The relative energies of the isomers obtained by DFT (B3P86) indeed suggest the corresponding isomers as ground state, although in Mn@Sn₁₅ the relative energy between $S=3/2$ and $S=5/2$ isomer is again very small and inverted with BP86. The much better agreement of the experimentally obtained beam profile with the simulation according to the lowest energy configuration with B3P86 again provides evidence for the reliability of the chosen functional.

The experimentally obtained beam profile of the Mn@Sn₁₇ clusters is not well reproduced by the MD simulations. Although distinct broadening of the molecular beam is observed, indicating a nonvanishing electric dipole moment in the experiment (see Fig. 3), the large electric dipole moment of the quartet and sextet isomer obtained by DFT cause considerably stronger broadening of the simulated beam profile. Similar to Mn@Sn₁₃, the reason for these discrepancies can possibly be attributed to soft molecular vibrations. Qualitatively, the enhanced flexibility with rising nozzle temperature cause reduced effective electric dipole moments (see Fig. 3), resulting in lower experimentally observed broadening of the molecular

beam.¹⁸

The beam profile of Mn@Sn₁₈ is reproduced by the simulations of the isomer 18.0.s ($S=5/2$), while with $S=3/2$ (18.1.q) the electric dipole moment is much too large. Similar to Mn@Sn_N with $N = 9$ and 10, the intensities in the MS are small, causing enhanced scattering of the measured data points.

The possibility of weakly quenched electric dipole moments with $N = 9, 13, 17$ and 18 is noted earlier and the magnitude of the apparent electric dipole moment are possibly enhanced in the limit of the rigid clusters. Keeping this in mind, the ground state isomers of all species identified at our level of theory are in principle in accordance with the dielectric response.

4.2.2 Zeeman effect

a) high temperature regime (30-70K)

As discussed in detail in [11] and in agreement with literature,⁵⁵⁻⁵⁷ the magnetic response of a cluster ensemble with thermally excited vibrational normal modes that break the spin microstate degeneracy, i.e. Jahn Teller (JT) active normal modes,⁵⁸ can be described by Brillouin's function.⁵⁹ In this case the ratio of magnetic interaction energy to internal thermal energy $x = \mu_{mag,0} B_z / (k_B T_{int})$ depends on the vibrational temperature of the clusters (i.e. $T_{int} = T_{vib}$). For the temperature range and maximum value of the magnitude of the magnetic dipole moment $\mu_{mag,0} = \sqrt{S(S+1)} \cdot g \mu_B$ of 5.9 μ_B at 1.5 T the ratio x is smaller than 0.25 in our experiment. Accordingly the low field approximation of Brillouin's function is used here. From the deflection of the molecular beam $\langle d \rangle$ the magnitude of the magnetic dipole moment $\mu_{mag,0}$ is extracted by using

$$\langle \mu_{mag,z} \rangle_t = \frac{\mu_{mag,0}^2 B_z}{3k_B T_{int}} \quad (3)$$

in eq. 2 for $-\partial V / \partial \Gamma_z$.

In Fig. 4 the apparent magnitude of the magnetic dipole moment of the doped clusters is reported, obtained from the shift of the beam profile (Gauss fit) at $T_{nozzle} = 70$ K (red squares), 50 K (green triangles) and 30 K (blue circles). At 70 K the magnitude of the magnetic dipole moment $\mu_{mag,0}$ corresponds in most cases well with the spin only magnetic dipole moments of the isomers as identified by the Stark experiments in conjunction with DFT. Again, augmented errors are expected especially for Mn/Sn₉ and also Mn@Sn₁₀. With $N = 9$ the high temperature magnetic response corresponds well to the spin magnetic dipole moment of the ground state isomer. In the case of Mn@Sn₁₀ the dielectric response pointed at the ground state isomer 10.0.s, possibly with minor contribution of the quartet isomer 10.1.q. If the assumption of spin only magnetism is reasonable, the magnetic response on the other hand corresponds better to primary contribution of the quartet

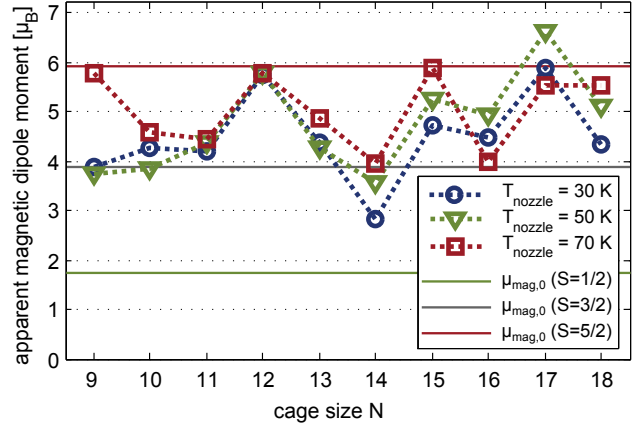


Fig. 4 Apparent magnitude $\mu_{mag,0}$ of the magnetic dipole moments of Mn/Sn_N clusters produced at nozzle temperatures $T_{nozzle} = 30$ K (blue circles), 50 K (green triangles) and 70 K (red squares). As a guide to the eye the data points are connected by a dotted line with corresponding colour. The magnetic dipole moments are extracted from the shift of gauss functions fitted to the molecular beam profiles without and with a magnetic field ($B_z = 1.53$ T, $\partial B / \partial z = 335$ T/m) applied. The straight solid lines represent the magnitude of a magnetic dipole moment resulting from $S=1/2$ (green), $S=3/2$ (grey) and $S=5/2$ (red) with a spin-only Landé factor $g = 2$.

isomer. As the electric dipole moment obtained experimentally is a lower limit (refer to section 4.2.1), the combined experimental observations in fact can be rationalized by the isomer 10.1.q. Mn@Sn₁₁ was identified by QC and electric beam deflection as 11.0.q with $S=3/2$ and the magnitude of the magnetic dipole moment is in very good agreement, corroborating the former results. The Mn@Sn₁₂ cluster reflects a magnetic dipole moment in excellent correlation with the electronic spin of the icosahedral ground state isomer 12.0.s. In the case of Mn@Sn₁₃ the dielectric response can not be allocated to a certain isomer. But quasi-degeneracy of the two lowest energy isomers 13.0.s and 13.1.q give a reasonable explanation of the intermediate spin magnetic dipole moment of the ensemble obtained by magnetic beam deflection due to similar population of both $S=3/2$ and $S=5/2$ isomers (or possibly a spin mixed state of a single isomer as discussed for ferric compounds⁶⁰). The cluster Mn@Sn₁₄ was identified by its dielectric response as 14.1.q, which is obtained only with BP86 as the ground state isomer. The magnetic response at 70 K is in very good agreement with these observations. Also for Mn@Sn₁₅ and Mn@Sn₁₆, the magnetic deflection experiments correlate well to the $S=5/2$ and $S=3/2$ ground state isomers identified by the dielectric properties. The magnetic dipole moment measured at 70 K for Mn@Sn₁₇ and Mn@Sn₁₈ both correspond well to the ground state isomers as obtained in the DFT studies, although in the case of

Mn@Sn₁₇ it is not possible to verify the ground state geometry of the cluster via electric beam deflection.

With reduced nozzle temperatures of 50 K and 30 K the average magnetic dipole moment of the clusters Mn/Sn₉ and Mn@Sn₁₄ is reduced by $1.5 - 2\mu_B$. The clusters with $N = 13, 15$ and 18 also show slightly reduced response. But taking into account the estimated mean uncertainty of the experimentally obtained magnetic dipole moments of $\pm 1 \mu_B$, the magnitudes of the apparent dipole moment are not very sensitive to the temperature in this range.

In order to investigate the influence of the vibrational temperature also on the variance of the beam profiles with applied magnetic field, clusters are selected for which the dielectric response and beam profile shift in the magnetic field can be related to a specific isomer. In Fig. 5 the relative field induced molecular beam broadening $((\sigma_{on}^2 - \sigma_{off}^2) \cdot mv^2)$, normalized to the maximum value) of Mn@Sn_{*N*} with $N = 11, 12, 14, 15, 16, 18$ at $T_{nozzle} = 16, 30, 50$ and 70 K is presented as a function of the fraction P_0 of clusters populating the vibrational ground state. The populations P_0 are determined by harmonic analysis, taking T_{vib} (obtained by the procedure described in the ESI) and a Boltzmann distribution into account. Similar to ref. [11] only JT active normal modes are considered in the case of Mn@Sn₁₂ (due to I_h symmetry only 14 out of 33 in total). The reduced symmetries of the other clusters compared to Mn@Sn₁₂ determine a larger ratio of JT active normal modes. For simplicity in Fig. 5 with $N \neq 12$ we include all vibrational normal modes for the determination of P_0 to demonstrate qualitatively the correlation of beam broadening and vibrational excitation. To calculate P_0 we used the vibrational spectra obtained from the DFT data of those isomers which can be identified by their dielectric response.

For Mn@Sn₁₂ and Mn@Sn₁₁ the populations P_0 cover a large range for the temperature interval we investigated. In both cases, but also for the less rigid clusters, the field induced broadening correlates well with P_0 . While small or vanishing P_0 results in uniform deflection of the beam of clusters, with increasing population of the vibrational ground state all clusters show more pronounced broadening of the beam profile. Individual topologies of the rigid clusters then have a distinct influence on the magnetic response, causing non-uniform deflection. While the microscopic mechanism induced by the vibrational degrees of freedom remains still unclear, this correlation provides evidence that in Stern-Gerlach experiments excited (JT active) vibrational normal modes couple electronic spin microstates with the rotational motion of the clusters, inducing net orientation of the magnetic dipole moment.

b) low temperature regime (16 K)

In the following, the beam profiles measured by magnetic beam deflection experiment at $T_{nozzle} = 16$ K are discussed

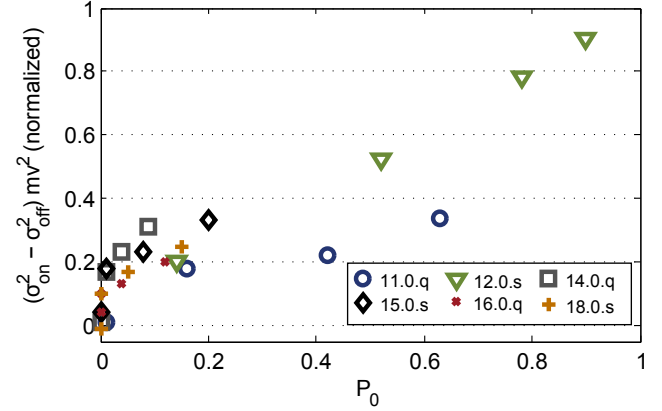


Fig. 5 Difference of the variance of the molecular beam profile induced by the magnetic field as a function of the population of the vibrational ground state P_0 , corrected for mass and velocity of the clusters and normalized to the maximum value. Only those cluster species are considered for which experimental dielectric response and the properties according to our DFT studies allow to allocate isomers. In the range of negligible population of the vibrational ground state the field induced broadening vanishes for all cluster sizes. With reduced vibrational temperatures the increasing fractions of rigid clusters in the ensemble cause nonuniform deflection of the cluster beam.

(upper panels in Fig. 2). According to Fig. 5 at least a fraction of the clusters of each species is expected to be rigid. The beam profiles of all clusters in Fig. 2 show broadening, although with $N=13$ the effect is small. Besides the tremendous beam broadening of Mn@Sn₁₂, distinct broadening is also observed for clusters with $N = 11, 14$ and 15 . The clusters with $N = 11, 12$ and 15 are selected as exemplary systems in order to explore the influence of the rigid molecular cages on the magnetic response of the clusters.

The superatomic response of Mn@Sn₁₂ has been discussed in detail in ref. [11]. The experimental data in Fig. 2 is fitted by a least square procedure with the two-component model (orange dashed line) presented there. The two components, i.e. rigid superatom (dotted red line) and vibrationally excited fraction (dash-dotted black line), correspond to the response of a $S = 5/2$ superatom and vibrationally mediated spin orientation in the latter fraction. As described in the ESI we use this procedure to obtain experimental estimates of T_{vib} . The data in Fig. 2 corresponds to $T_{vib} = 28$ K.

Mn@Sn₁₁ on the other hand is expected in any regard (ground state in the QC studies, dielectric response according to the ground state isomer, magnetic response at $T_{nozzle} 30-70$ K) as a $S=3/2$ cluster. Mn@Sn₁₁ like Mn@Sn₁₂ is expected to substantially populate the vibrational ground state (refer to Fig. 5) and if the rigid, diamagnetic environment was inert to the magnetic centre, a fraction would show response

according to the grey dotted line (Fig. 2). The measured beam profile is considerably broadened by the inhomogeneous magnetic field, reflecting non-uniform deflection. But although a fraction is deflected in the direction of decreasing field, the fraction of rigid clusters is not split up into components of the spin microstates but instead effects asymmetric broadening of the beam.

The molecular beam of Mn@Sn_{15} still shows field induced broadening, but is exclusively shifted in the direction of the field gradient, with hardly any increase in beam intensity observed on the low field side of the beam profile. Tailing of the beam profile in the direction of the field gradient on the other hand indicates as expected a fraction of rigid clusters in the beam.

An adiabatic magnetization model has been proposed by de Heer and co-workers to explain the magnetization of rigid clusters, isolated in molecular beams.^{61,62} In this model, orientation of the (spin) magnetic dipole moment results from the coupling of spin and rotational degrees of freedom. This interaction is rather small and the quantum state of a cluster is represented to a good approximation by the product of the uncoupled basis states, if there is no other state close in energy. In the vicinity of level crossings among states with equal total angular momentum, however, the perturbation of spin-rotation coupling causes the states to repel and the crossing is avoided. The z -components of the spin angular momentum of the interacting states mutually transform while passing the avoided crossing (where S_z is in fact not well defined) and apparently the spin flips. Simultaneously the rotational state undergoes a similar transformation and while no energy is redistributed (the cluster remains in the same total energy eigenstate), total angular momentum is also conserved.

In order to establish the relation of molecular topology and the response of the cluster to the inhomogeneous magnetic field, we want to point out the influence of the density of (avoided) crossings. A cluster entering the deflection magnet experiences a relatively fast changing magnetic field, on the order of 10^5 T/s. But it is important to remember that in the experiment the clusters also experience a change of magnetic flux as they pass the field region of length $l_{1,B}$. Due to experimental imperfections (molecular beam alignment, shape of pole faces, homogeneity of the pole face material, nonzero divergence of the molecular beam) and the small but nonzero deflection already present while travelling through the magnet, each cluster is situated in a slowly varying magnetic field. The response measured after the cluster has passed the magnet and the drift region therefore corresponds to the time averaged mean z -component of the magnetic dipole moment $\langle \mu_{mag,z} \rangle_t$. In this model the magnetic response of a rigid rotor results from adiabatic state propagation. As discussed in refs. [61,62], and in close analogy to the electric beam deflection MD simulations of the former section, the rotational states are ther-

mally populated at zero field. The rotational temperature T_{rot} of the clusters is accordingly required to understand and possibly simulate the response of rigid clusters in the picture of the adiabatic avoided crossing model.

It has been shown that in the limit of a very large number of avoided crossings the z -component of the average magnetic dipole moment corresponds to Brillouin's function also for rigid clusters, with $T_{int} = T_{rot}$ then determining the ratio of magnetic to internal energy. Rapid oscillations of $\langle S_z \rangle$ cause the average z -component of the magnetic dipole moment of all clusters to be equal, resulting in a shifted beam profile, with vanishing broadening.^{61,62} But adiabatic magnetization can also lead to broadening of the molecular beam, due to non-uniform deflection of the clusters, if the density of avoided crossings is small or vanishes. The beam of clusters then is broadened or split up according to the electronic spin multiplicity, as with Mn@Sn_{12} in its vibrational ground state. If the clusters are assumed as rigid, it is the manifold of rotational levels and the multiplicity of the spin state that determine the density of crossings. On the other hand, spin-rotation coupling in the first place results from zero field splitting (ZFS) of the spin microstates, caused by the molecular environment of the cluster. In the case of the vibrationally frozen superatom Mn@Sn_{12} it has been discussed that ZFS vanishes due to its I_h symmetry, and hence the crossings are not avoided.¹¹ If the topology of a cluster on the other hand gives rise to non-vanishing permanent ZFS, crossings among states of equal total angular momentum are in principle avoided. Opposed to homoatomic magnetic clusters, only a single magnetic atom is located in the nanoalloys investigated here and spin-spin coupling effects can be neglected as a source of ZFS. The atomic domain magnetic nanoalloys studied here have small total spin angular momenta, and the number of level crossings is accordingly small and depends considerably on the density of rotational levels.

In Fig. 6 the sum of rotational and magnetic (Zeeman) energies of Mn@Sn_{12} , Mn@Sn_{11} and Mn@Sn_{15} are shown as a function of the flux density B_z . In case of the spherical top cluster Mn@Sn_{12} the deflection of the clusters populating states with $M_S = \pm 5/2$ is 3.8 mm. Assuming a constant force acting on the clusters within the deflection unit, the maximum shift within the deflection unit amounts to about 250 μm . With $\partial B_z / \partial z = 335$ T/m the range of ΔB_z the clusters sweep through then corresponds to about 0.1 T. Rotational states of a spherical rotor with principal rotational quantum number R are $(2R + 1)^2$ -fold degenerate. Even with $S = 5/2$, i.e. spin multiplicity $M = 6$, the density of crossings is so small, that within this range of B_z a small number of crossings is observed, compared to a symmetric or asymmetric rotor (Fig. 6 b and c, respectively). Note that superatomic magnetic response requires vanishing ZFS, i.e. no crossings are avoided. Otherwise, even a single avoided crossing encoun-

tered while passing the magnet would destroy the equidistant splitting of the molecular beam components.

With typical total deflections of the other clusters in the range of 0.1 mm the shift within the deflection unit amounts to roughly 10 μm . The range of ΔB_z the clusters sweep through then corresponds to a few mT and therefore as an estimate of the experimentally relevant range 0.01 T is arbitrarily chosen for b) and c). The rotational spectrum of a symmetric top cluster like Mn@Sn_{11} (Fig. 6 b) already shows a considerably richer structure, even with the much smaller range of B_z depicted by the gray box in a. The reduced rotational symmetry partially breaks the degeneracy of the rotational states and the number of intersections is considerably larger, even with smaller spin multiplicity compared to Mn@Sn_{12} . With a finite range of B_z being sampled, in the experiment in general an arbitrary state will encounter some crossings while passing the deflection magnet. However, the number of crossings is still limited and apparently not sufficient to effectively generate the same average slope, i.e. the same magnetic dipole moment for all clusters. This confirms the idea that in the lower symmetry rigid cluster spin and rotational degrees of freedom are coupled. However, the medium spin multiplicity and symmetric rotor environment of 11.0.q cause only a limited density of avoided crossings. A cluster then might pass some avoided crossings, but the number is not large enough to statistically enforce similar average values of $\langle \mu_{\text{mag},z} \rangle_t$ for all clusters. Instead, for some clusters the average orientation might cancel while others have more contribution of high- or low-field seeking states and hence are deflected accordingly. However, in the experiment all clusters pass at least one avoided crossing, because otherwise some contribution according to the quasi-atomic response (grey dotted line in Fig. 2) would be observed. Finally, in case of asymmetric top clusters with high spin configuration like Mn@Sn_{15} the number of avoided level crossings is even larger. In the course of traversing the magnet the spin of each cluster flips many times. The number of avoided crossings traversed by each cluster is apparently sufficient to cause net orientation of the magnetic dipole moment. However, for Mn@Sn_{15} the fraction of rigid clusters is however expected to be rather small (refer to Fig. 5) and it is not possible to conclude whether the field induced broadening of the molecular beam merely results from the superposition of vibrating and rigid clusters (with vanishing broadening of the individual fractions), or if the rigid fraction itself is deflected non-uniformly.

The same applies for Mn@Sn_{10} , Mn@Sn_{13} , Mn@Sn_{15} , Mn@Sn_{16} , Mn@Sn_{17} and Mn@Sn_{18} at $T_{\text{nozzle}} = 16$ K. Although the contributions of vibrating and rigid clusters vary significantly with the size of the cluster (refer to Fig. 5), a fraction of rigid clusters of each size should be present and clearly an increase in the broadening of the molecular beams is observed. However, no or only very small increase of in-

tensity on the low field side is observed, in accord with the idea of adiabatic magnetization of the rigid clusters induced by spin-rotation coupling.

Interestingly, the beam profile of Mn@Sn_{14} at low temperature can be reproduced with a superatomic model by taking a doublet state into account. Although it is the only cluster for which a low lying doublet states is found, even with BP86 the $S=1/2$ isomer is higher in energy compared to the $S=3/2$ and $S=5/2$ spin isomers. On the other hand, the dielectric response in section 4.2.1 and the high temperature magnetic response both agree well to the properties of 14.1.q. Harmonic analysis in this case reveals very soft vibrational modes (average wave number of the five lowest modes 27 cm^{-1} with 9 cm^{-1} of the first mode, while the average of the five lowest modes (ground state isomers, B3P86/SDB-TZ) of the other clusters is 30–65 cm^{-1}). While for most species studied in this work the observed response is rationalized in the full range of temperatures by determining the same spin isomer as rigid or vibrating, this model possibly breaks down as a result of strong vibronic interactions. At the current level of theory we therefore cannot explain the temperature dependent magnetic response of the Mn@Sn_{14} cluster. It is an interesting candidate to explore the possibility of temperature dependent ground state spin configurations by beam deflection studies and extended quantum chemical investigations.

5 Conclusions

Electric beam deflection experiments allow to verify the structural motif of the neutral manganese doped clusters Mn/Sn_N , $N=9-18$. The Mn atom is located close to the centre of mass in all investigated clusters. Very small intensities of Mn/Sn_9 are observed in the mass spectrum, reflecting the low stability/high reactivity of the cluster as discussed before.^{10,64} The electric dipole moment is larger in the doped cluster, compared to Sn_9 , while the remaining doped clusters Mn@Sn_N have reduced electric dipole moments compared to the homoatomic clusters Sn_N . This confirms the tendency of Mn/Sn to form nanoalloy structures with maximum coordination of the Mn centre by Sn. However, the host structure Sn_9 is too small to fully encapsulate the dopant atom. Simulation of the dielectric response allows to confirm the structure of most of the investigated clusters, but also the electronic spin configuration of the clusters.

Quantum chemical studies reveal the total spin angular momentum to depend on the size and geometry of the clusters. In terms of transition metal complexes this can be understood phenomenologically as a nephelauxetic effect, or in a more sophisticated picture, it is the result of electron exchange and correlation effects. Considering Sn atoms as rather weak field ligands explains the large abundance of high- or medium-spin clusters found experimentally, in contrast for example to

the magnetic properties of endohedrally doped Mn@Si_N^+ ions probed by x-ray magnetic circular dichroism.⁶⁵ The model chemistry we employed to investigate the clusters allows to reproduce these observations. In general we obtain with B3P86 not only very good agreement of the dielectric properties, but also the energetic order of spin isomers is in line with the observed magnetic response in the high temperature regime, except for Mn@Sn_{10} and Mn@Sn_{14} . In the case of Mn@Sn_{14} and possibly Mn@Sn_{10} the magnetic and dielectric response agrees better to the second lowest isomer found with B3P86, which is however the ground state with the pure GGA functional. Accordingly, it might be necessary to employ a hybrid functional with reduced exact Hartree-Fock exchange, as proposed by others,⁴⁰ to obtain the correct energetic order in the full range of compositions. The better option would be to perform multi-reference configuration interaction calculations, but such calculations are currently prohibitively expensive in computer time.

We investigated the effect of thermal excitation of the clusters on the response to inhomogeneous electric and magnetic fields. Clusters with excited vibrational normal modes are deflected uniformly in the magnetic field and the field induced broadening of the beam vanishes. The magnetic dipole moments of most thermally excited clusters obtained from the deflection of the molecular beam compares well to the predicted spin-only magnetic dipole moments of the clusters.

At low temperature, depending on the magnitude of the spin angular momentum, the molecular structure of the cluster and the vibrational spectrum, a considerable effect of the magnetic field on the beam profile width is noticed. In some cases significant fractions of low field seeking clusters are observed. This is explained by taking adiabatic magnetization of the clusters into account, induced by spin-rotation coupling. Nonvanishing permanent ZFS causes net orientation of the magnetic dipole moment of rigid clusters in the direction of the magnetic field. For asymmetric rigid clusters with sufficiently large densities of avoided crossings this results in single sided deflection. In cases where low spin multiplicity and high molecular symmetry cause a very limited number of crossings, the beam profile with an applied field can show large intensity also on the low field side, but the response of all clusters except Mn@Sn_{12} and possibly Mn@Sn_{14} is affected by avoided crossings, resulting in net magnetization of the rigid rotating clusters.

The observations presented in this work reflect the relation of topology and magnetic response of isolated rigid magnetic nanoalloy clusters. Taking into account the molecular parameters related to spin orientation induced by spin-rotation coupling allows to rationalize these observations. The quantitative treatment of the terms related to ZFS and hence spin-rotation coupling (spin-orbit interaction and in the case of multicenter magnetic clusters spin-spin interaction) is an intricate task

and beyond the scope of the present work. But the observations give hope that simulations of the magnetic response of rigid clusters are possible by qualitatively taking symmetry related laws of angular momentum conservation into account to identify avoided crossings and to simply follow the uncoupled states between avoided crossings.

6 Acknowledgment

We thank the *Deutsche Forschungsgemeinschaft* for financial support through grant SCHA 885/10-2. U.R. gratefully thanks the *Deutscher Akademischer Austausch Dienst* (DAAD) for a travelling stipend, and sincere thanks are given to Dr. Behnam Assadollahzadeh for the introduction to the GA code and helpful discussions regarding the quantum chemical procedure.

Notes and references

- 1 V. Kumar and Y. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**, 2677.
- 2 L.-F. Cui, X. Huang, L.-M. Wang, J. Li and L.-S. Wang, *Angew. Chemie*, 2007, **119**, 756–759.
- 3 M. Sargolzaei and N. Lotfizadeh, *Phys. Rev. B*, 2011, **83**, 155404.
- 4 D. L. Leslie-Pelecky and R. D. Rieke, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 1770–1783.
- 5 J. Bansmann, S. H. Baker, C. Binns, J. A. Blackman, J.-P. Bucher, J. Dorantes-Dávila, V. Dupuis, L. Favre, D. Kechrakos, A. Kleibert, K.-H. Meiwes-Broer, G. M. Pastor, A. Perez, O. Toulemonde, K. N. Trohidou, J. Tuailon and Y. Xie, *Surf. Sci. Rep.*, 2005, **56**, 189–275.
- 6 M. Qian, A. C. Reber, A. Ugrinov, N. K. Chaki, S. Mandal, H. M. Saavedra, S. N. Khanna, A. Sen and P. S. Weiss, *ACS Nano*, 2010, **4**, 235–40.
- 7 P. Jena, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 1432–1442.
- 8 A. C. Reber, S. N. Khanna and A. W. Castleman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 10189–10194.
- 9 A. W. Castleman, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 1062–1069.
- 10 U. Rohrmann, S. Schäfer and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 12115–12121.
- 11 U. Rohrmann and R. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.*, 2013, **111**, 133401.
- 12 R. Schäfer, S. Schlecht, J. Woenckhaus and J. A. Becker, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**, 471–474.
- 13 R. Antoine, P. Dugourd, D. Rayane, E. Benichou, M. Broyer, F. Chandezon and C. Guet, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 9771.
- 14 G. Tikhonov, V. Kasperovich, K. Wong and V. Kresin, *Phys. Rev. A*, 2001, **64**, 063202.
- 15 M. Abd El Rahim, R. Antoine, M. Broyer, D. Rayane and P. Dugourd, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 8507–14.
- 16 R. Antoine, M. A. El Rahim, M. Broyer, D. Rayane and P. Dugourd, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 10006–11.
- 17 R. Moro, X. Xu, S. Yin and W. A. de Heer, *Science* (80-.), 2003, **300**, 1265–1269.
- 18 S. Schäfer, B. Assadollahzadeh, M. Mehring, P. Schwerdtfeger and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 12312–12319.
- 19 S. Heiles, R. L. Johnston and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 7756–64.
- 20 S. Heiles and R. Schäfer, *Dielectric Properties of Isolated Clusters*, Springer, 1st edn., 2014.
- 21 S. Schäfer and R. Schäfer, *Phys. Rev. B*, 2008, **77**, 205211.
- 22 S. Heiles, S. Schäfer and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 034303.
- 23 D. A. Götz, S. Heiles, R. L. Johnston and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 186101.

- 24 D. A. Götz, A. Shayeghi, R. L. Johnston, P. Schwerdtfeger and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 164313.
- 25 S. Heiles, K. Hofmann, R. L. Johnston and R. Schäfer, *Chemphyschem*, 2012, **77**, 532–535.
- 26 S. M. Kast, S. Schäfer and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 134320.
- 27 I. Compagnon, R. Antoine, D. Rayane, M. Broyer and P. Dugourd, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**, 253001.
- 28 F. Rabilloud, R. Antoine, M. Broyer, I. Compagnon, P. Dugourd, D. Rayane, F. Calvo and F. Spiegelman, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 17795–17803.
- 29 W. Gerlach and O. Stern, *Zeitschrift für Phys. A*, 1922, **1922**, 353–355.
- 30 M. A. Morrison, T. L. Estle and N. F. Lane, *Understanding more quantum physics*, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, 1991, pp. 170–172.
- 31 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
- 32 J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 1986, **33**, 8822–8824.
- 33 B. Assadollahzadeh, S. Schäfer and P. Schwerdtfeger, *J. Comput. Chem.*, 2010, **31**, 929–937.
- 34 M. Bühl and H. Kabrede, *J. Chem. Theory Comput.*, 2006, **2**, 1282–1290.
- 35 M. Bu, C. Reimann, D. A. Pantazis and T. Bredow, 2008, 1449–1459.
- 36 V. T. Ngan, E. Janssens, P. Claes, J. T. Lyon, A. Fielicke, M. T. Nguyen and P. Lievens, *Chemistry*, 2012, **18**, 15788–93.
- 37 S. Hirata and M. Head-gordon, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **314**, 291–299.
- 38 A. Shayeghi, R. L. Johnston and R. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 19715–19723.
- 39 A. Shayeghi, C. J. Heard, R. L. Johnston and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 054312.
- 40 J. N. Harvey, *Annu. Rep. Prog. Chem. {,} Sect. C Phys. Chem.*, 2006, **102**, 203–226.
- 41 A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, **38**, 3098–3100.
- 42 S. Schäfer and R. Schäfer, *Chemphyschem*, 2008, **9**, 1925–9.
- 43 H. Wang, X. Zhang, Y. J. Ko, A. Grubisic, X. Li, G. Ganteför, H. Schnöckel, B. W. Eichhorn, M.-S. Lee, P. Jena, A. K. Kandalam, B. Kiran and K. H. Bowen, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 054301.
- 44 M. J. Frisch, *Gaussian 09, Revision C.01*, 2009.
- 45 B. Assadollahzadeh, P. R. Bunker and P. Schwerdtfeger, *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **451**, 262–269.
- 46 P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 299–310.
- 47 M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll and H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**, 866.
- 48 B. Metz, H. Stoll and M. Dolg, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 2563.
- 49 S. Schäfer, M. Mehring, R. Schäfer and P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A*, 2007, **76**, 052515.
- 50 J. B. Hopkins, P. R. R. Langridge-Smith, M. D. Morse and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**, 1627.
- 51 B. A. Collings, A. H. Amrein, D. M. Rayner and P. A. Hackett, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 4174.
- 52 N. F. Ramsey, *Molecular Beams*, Clarendon Press, 1956.
- 53 G. Tikhonov, K. Wong, V. Kasperovich and V. Kresin, *Rev. Sci. Instrum.*, 2002, **73**, 1204.
- 54 P. Dugourd, R. Antoine, M. A. E. Rahim, D. Rayane, M. Broyer and F. Calvo, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **423**, 13–16.
- 55 M. Knickelbein, *Phys. Rev. B*, 2004, **70**, 014424.
- 56 D. Douglass, A. Cox, J. Bucher and L. Bloomfield, *Phys. Rev. B*, 1993, **47**, 12874–12889.
- 57 I. Billas, A. Chatelain and W. de Heer, *Science (80-.)*, 1994, **265**, 1682.
- 58 M. C. M. O'Brien and C. C. Chancey, *Am. J. Phys.*, 1993, **61**, 688–697.
- 59 C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, 8th edn., 2005.
- 60 G. Harris, *Theor. Chim. Acta*, 1968, **10**, 119–154.
- 61 X. Xu, S. Yin, R. Moro and W. de Heer, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**, 237209.
- 62 X. Xu, S. Yin, R. Moro and W. de Heer, *Phys. Rev. B*, 2008, **78**, 1–13.
- 63 H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*, Dover Publications, 2003.
- 64 S. Neukermans, X. Wang, N. Veldeman, E. Janssens, R. Silverans and P. Lievens, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2006, **252**, 145–150.
- 65 V. Zamudio-Bayer, L. Leppert, K. Hirsch, A. Langenberg, J. Rittmann, M. Kossick, M. Vogel, R. Richter, A. Terasaki, T. Möller, B. von Issendorff, S. Kümmel and J. T. Lau, *Phys. Rev. B*, 2013, **88**, 115425.

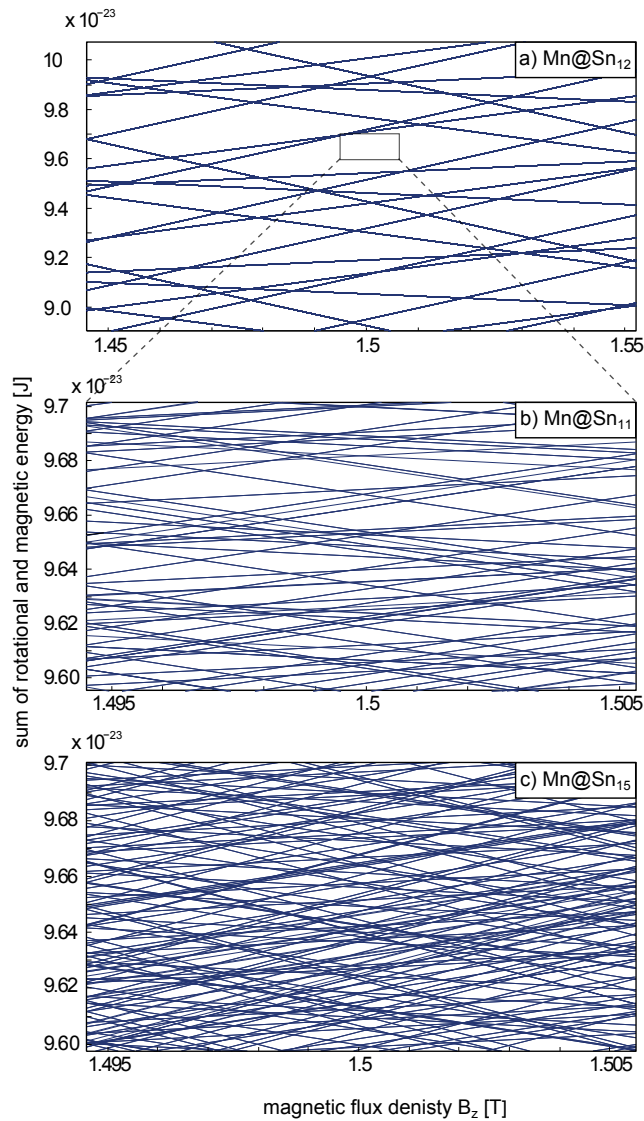


Fig. 6 Sum of rotational and magnetic energies (rigid rotor + Zeeman energy) of a) Mn@Sn₁₂ ($S=5/2$), b) Mn@Sn₁₁ ($S=3/2$) and c) Mn@Sn₁₅ ($S=5/2$), i.e. spherical, symmetrical and asymmetric rotors, respectively. In a) and b) the rotational energies are the analytic eigenvalues of the rotational Hamiltonian. In c) the rotational energies are obtained by diagonalization of rotational Hamilton matrix obtained in the basis of the symmetric rotor states.⁶³ Please note the different range of energy and B_z in a) compared to b) and c). Even with this extended range the number of intersections among states in a) is much smaller than in b) and c), due to the low density of rotational states of a spherical top cluster. The density of states in c) is again much larger than for b), because degeneracy of the states corresponding to different projections of rotational angular momentum on the body-fixed axis is split by the lower symmetry, but also because of sextet instead of quartet spin multiplicity.

Electronic Supplementary Information – Atomic domain magnetic nanoalloys - interplay between molecular structure and temperature dependent magnetic and dielectric properties in manganese doped tin clusters

1 Quantum Chemistry

1.1 Geometry of the dianions Sn_N^{2-}

The minimum energy dianionic tin structures obtained by the GA approach resemble the corresponding structures found in related borates and Zintl phases up to $N=12$. In accord to Wade's rule, the dianionic species build *closo* structures. The lowest energy structures of Sn_9^{2-} is a tricapped trigonal prism of D_{3h} symmetry, Sn_{10}^{2-} has the lowest energy with D_{4d} symmetry, a bicapped square antiprism. In the case of Sn_{11}^{2-} the hollow cage structure is C_{2v} symmetric, while Sn_{12}^{2-} shows the known icosahedral symmetry I_h of the Stannaspherenes^{1,2} with a large hollow site. Up to $N=14$ we continued the global optimization of the cage structure. The genetic algorithm approach, however, generated in the case of bare Sn_{13}^{2-} and Sn_{14}^{2-} prolate minimum energy structures without a hollow site. Apparently the cages get too large to retain the hollow site and collapse. However, in both cases isomers with relative energies of 0.96 eV ($N=13$) and 0.16 eV ($N=14$) compared to the global minima have cage structures. Upon doping with Mn^{2+} and local relaxation the corresponding structures are lower in energy than the Mn doped clusters corresponding to the lowest energy dianionic structures. The charges on a sphere method resulted in a C_{2v} symmetric cage structure of Sn_{13}^{2-} that was also found by the GA. However, in the case of Sn_{14}^{2-} the D_{6d} symmetric structure found by this simple approach was not identified by the GA. It is very close, but slightly higher in energy (at LANL2/DZ level of theory) than the lowest energy hollow cage structure (T_h) found by the GA. Identification of identical molecular structures in GAs is an important issue and while more sophisticated methods are now implemented in other codes,³ the GA used for this study only uses the energy as a criterion to identify identical structures. Structures with the same or slightly higher energy than the next lower lying isomer are removed from the population. The structures obtained from charges on a sphere converged to the corresponding minimum structure obtained in the GA approach upon local optimization with up to 12 atoms, giving hope to obtain promising start geometries also for larger clusters. The geometries obtained with N charges on a sphere converged with $N=15$ at D_3 , $N=16$ at C_3 , $N=17$ at D_{5h} and $N=18$ at D_{4d} symmetry. The geometries obtained by global optimization and by the charges on a sphere model are presented in Fig. 1.

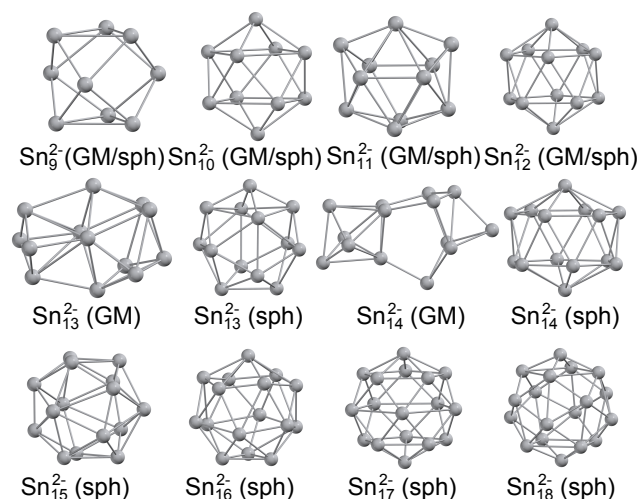


Fig. 1 Global minimum (GM) energy structures of the dianions Sn_N^{2-} and structures obtained by the charges on a sphere model (sph). The anionic structures with $N=9-12$ are identical with both method (first line). With $N=13$ and 14 the global minimum structures and those obtained by the spherical model differ (second line). With $N=15-18$ only the structures generated by the charges on a sphere model are considered (third line).

1.2 Detailed geometric/dielectric data of Mn/Sn_N

In addition to the data presented in Fig. 1 of the main article, in Tab. 1 the components of the electric dipole moment and the moments of inertia of the Mn/Sn_N clusters are displayed, required for the molecular dynamics simulations of the dielectric response.

2 Mass spectrometry and fit procedure

Figure 2 shows a section of a TOF mass spectrum (MS) taken from one of the datasets. The MS presented was recorded close to the position of maximum intensity (z_0) and represents typical measurement conditions. Sn_N clusters can be observed with $N=10-18$ and in between the corresponding signals of Mn/Sn_N with $N=9-18$ are located. The mass of Mn is roughly half the mass of Sn, allowing to separate the signals for integration. However in the range of 12–19 Sn atoms, neighbouring signals overlap at the base, causing the

Table 1 Results of the DFT studies (Mn/Sn_N clusters). The first column contains the label of the cluster geometries of Mn/Sn_N as shown in Fig. 1 in the main article. $\Delta E_{B3P86,min}$ is the relative energy compared to the global minimum of the cluster isomer (minimum on the B3P86 PES), and $\Delta E_{BP86,SP}$ is the relative single point SCF energy in eV, obtained with the same geometry and the BP86 GGA functional. *Symm* denotes the point group symmetry and $M = 2S + 1$ the spin multiplicity. μ_x , μ_y and μ_z are the components and $\mu_{el,0}$ the total magnitude of the permanent electric dipole moment in the molecular fixed frame in Debye, and α is the static polarizability in Å³. I_x , I_y and I_z are the moments of inertia in the body fixed frame, given in 10⁻⁴³ kg m².

Table	$\Delta E_{B3P86,min}$	$\Delta E_{BP86,SP}$	<i>Symm</i>	<i>M</i>	μ_x	μ_y	μ_z	$\mu_{el,0}$	α	I_x	I_y	I_z
9.0.s	0.0000	0.0000	<i>C</i> _{3v}	6	0.00	0.00	-1.42	1.42	69.83	0.836	0.836	1.083
9.1.q	0.5208	0.2901	<i>C</i> _s	4	-0.34	0.00	-0.43	0.55	69.46	0.784	0.906	1.051
9.2.q	0.8664	0.4206	<i>C</i> _s	4	0.00	-0.53	-0.26	0.59	69.02	0.802	0.878	1.040
10.0.s	0.0000	0.1895	<i>D</i> _{4d}	6	0.00	0.00	0.00	0.00	74.24	0.956	1.091	1.091
10.1.q	0.0639	0.0000	<i>C</i> _{3v}	4	0.00	0.00	0.63	0.63	73.02	1.016	1.016	1.063
10.2.q	0.0650	0.0038	<i>C</i> _{2v}	4	0.00	0.00	0.67	0.67	72.98	1.004	1.026	1.064
11.0.q	0.0000	0.0000	<i>C</i> _{5v}	4	0.00	0.00	-0.26	0.26	79.38	1.197	1.197	1.326
11.1.s	0.4099	0.4903	<i>C</i> _s	6	0.00	0.23	0.51	0.56	80.40	1.141	1.282	1.322
11.2.q	0.6821	0.6050	<i>C</i> _{2v}	4	0.54	0.00	0.00	0.54	81.77	1.131	1.254	1.477
11.3.q	0.8234	0.6428	<i>C</i> ₁	4	1.87	0.24	0.01	1.89	81.25	1.057	1.350	1.402
12.0.s	0.0000	0.0000	<i>I</i> _h	6	0.00	0.00	0.00	0.00	84.11	1.412	1.412	1.412
12.1.q	1.0010	0.7261	<i>D</i> _{5d}	4	0.00	0.00	0.00	0.00	83.94	1.375	1.375	1.455
12.2.s	2.1820	2.2258	<i>C</i> _{3v}	6	-4.42	0.00	0.00	4.42	91.70	1.436	1.487	1.487
13.0.s	0.0000	0.1753	<i>C</i> _s	6	1.14	0.51	0.00	1.25	94.73	1.398	1.863	1.881
13.1.q	0.0088	0.0000	<i>C</i> _s	4	-0.97	0.28	0.00	1.01	95.10	1.346	1.905	1.908
13.2.s	0.0258	0.1927	<i>C</i> _{2v}	6	-0.46	0.00	0.00	0.46	92.82	1.570	1.625	1.831
13.3.q	0.1111	0.1086	<i>C</i> _s	4	0.00	-0.05	-0.32	0.32	93.30	1.498	1.707	1.859
13.4.q	0.1147	0.1339	<i>C</i> _{2v}	4	-0.82	0.00	0.00	0.82	93.35	1.451	1.719	1.890
14.0.s	0.0000	0.0991	<i>D</i> _{6d}	6	0.00	0.00	0.00	0.00	98.61	1.799	1.799	2.096
14.1.q	0.1082	0.0000	<i>C</i> ₁	4	-0.12	0.07	-0.22	0.26	99.52	1.670	1.940	2.144
14.2.s	0.1628	0.1985	<i>T</i> _h	6	0.00	0.00	0.00	0.00	98.94	1.873	1.873	1.873
14.3.d	0.3214	0.2020	<i>C</i> _{2v}	2	0.00	-0.10	0.00	0.10	100.06	1.666	1.969	2.139
15.0.s	0.0000	0.0424	<i>C</i> _s	6	0.32	0.00	0.28	0.42	105.62	1.992	2.199	2.219
15.1.q	0.0439	0.0000	<i>C</i> ₂	4	0.00	0.00	-0.18	0.18	105.32	1.953	2.187	2.252
16.0.q	0.0000	0.0000	<i>C</i> _{3v}	4	-0.29	0.00	0.00	0.29	112.11	2.372	2.377	2.377
16.1.s	0.4041	0.4792	<i>C</i> _{3v}	6	0.00	0.00	-0.64	0.64	112.96	2.373	2.373	2.428
17.0.s	0.0000	0.0000	<i>C</i> _{5v}	6	-0.99	0.00	0.00	0.99	122.04	2.181	3.109	3.109
17.1.q	0.4285	0.2790	<i>C</i> ₁	4	0.58	-1.30	-0.06	1.43	124.38	2.260	2.880	3.279
18.0.s	0.0000	0.0000	<i>C</i> ₁	6	0.48	-0.34	-0.19	0.62	130.40	2.543	3.326	3.359
18.1.q	0.9043	0.5545	<i>C</i> ₁	4	2.15	0.50	1.17	2.49	131.89	2.593	3.151	3.480

base line of the MS to deviate considerably from zero intensity (dotted black line). The signals of clusters containing tin naturally have wide mass distribution due to the large number of stable isotopes. With tin as primary component in the nanoalloys, broad signals are obtained. Simple numerical integration in the range between the corresponding minima causes the effect of the cluster species to be obscured by the effect on neighbouring signals. Therefore, a baseline correction is implemented to the analysis, based on Gaussian fits of the mass signals (see Fig. 2, red line). The measured data (black line) is reproduced very well by the red line obtained as the sum of one Gaussian for each cluster species. Initially, amplitude, variance and peak position of each Gaussian are fitted by least squares to the experimental MS with maximum intensity, i.e. with the scanning slit in the centre of the molecular beam (z_0). Except for a small correction of the peak positions, only the amplitude of each Gaussian function is then varied to obtain the fitted MS for every measured MS in the dataset. The molecular beam profiles are obtained as the analytic integrals of the mass signals as a function of the slit position.

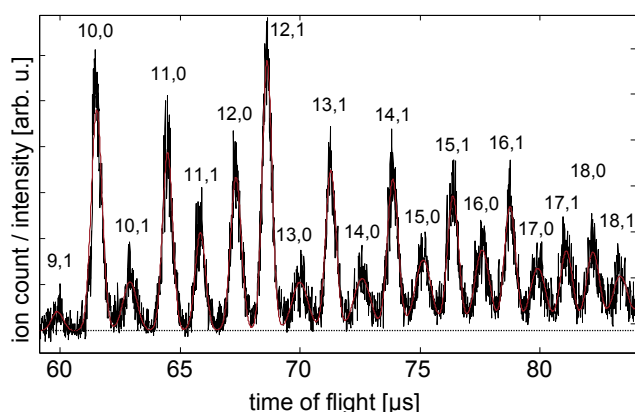


Fig. 2 Photo ionisation mass spectrum of Sn_N and Mn/Sn_N clusters. Signals of manganese doped clusters emerge in between the pure tin cluster signals. The peaks are labelled by $N, 1$ and $N, 0$ corresponding to the number on Sn and Mn atoms, respectively. Note the minute intensities of Mn/Sn_9 and Mn/Sn_{10} . Additionally the signals of the larger clusters are not very well separated. A least squares fit procedure to apply Gaussian functions to each signal in the range of interest was implemented, resembling the overlapping signals and hence correcting the baseline error (see text). The sum of all Gaussian functions is the smooth red line.

3 Vibrational temperature from magnetic response

The observed response of Mn/Sn_{12} allows to obtain an experimental estimate of the vibrational temperature of the clus-

ters in the molecular beam experiment. At very low nozzle temperatures the equilibration before expansion into vacuum is possibly insufficient and $T_{\text{vib}} > T_{\text{nozzle}}$.⁴ We use the two-component model proposed in ref. [4] that describes the magnetic response of Mn/Sn_{12} at any temperature to obtain T_{vib} from the simulation with least square error. We obtain 28, 34, 45 and 69 K for T_{vib} at $T_{\text{nozzle}} = 16, 30, 50$ and 70 K, respectively. The results agree with the assumption of $T_{\text{vib}} \approx T_{\text{nozzle}}$ at higher T_{nozzle} , taking into account an estimated uncertainty of ± 5 K, but indeed clearly show increasing deviations in the low temperature regime. We consequently use the value of T_{vib} that produces the best agreement of the two component model and the experimentally observed response of Mn/Sn_{12} of each set of data to obtain the values of $\mu_{\text{mag},0}$ plotted in Fig. 4 and P_0 values used in Fig. 5 of the main article.

Notes and references

- 1 L.-F. Cui, X. Huang, L.-S. L.-M. Wang, D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev and J. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 8390–8391.
- 2 L.-F. Cui, X. Huang, L.-M. Wang, J. Li and L.-S. Wang, *Angew. Chemie*, 2007, **119**, 756–759.
- 3 S. Heiles and R. L. Johnston, *Int. J. Quantum Chem.*, 2013, **113**, 2091–2109.
- 4 U. Rohrmann and R. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.*, 2013, **111**, 133401.



5 Schlussfolgerungen und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte erstmals in systematischer Weise der Zusammenhang zwischen dem magnetischen Ablenkverhalten isolierter Cluster und deren Topologie hergestellt werden. Das zu Beginn der Promotion bereits entdeckte größen- und temperaturabhängige magnetische Verhalten der Mangan-dotierten Zinn-Cluster kann so zumindest qualitativ gedeutet werden. Von entscheidender Bedeutung ist dabei zunächst die Frage, ob der Cluster im Vibrationsgrundzustand vorliegt oder ein angeregter Vibrationszustand besetzt ist. Angeregte Normalmoden der Vibration, die eine Aufspaltung der Spin-Mikrozustände hervorrufen, verursachen eine fluktuierende Nullfeldaufspaltung und somit letztendlich paramagnetisches Ablenkverhalten. Die Fraktion der Cluster mit angeregten Vibrationen zeigt dann ein von der Topologie weitgehend unabhängiges magnetisches Verhalten, welches durch Anwendung der Brillouin-Funktion beschrieben werden kann. Eine Bestimmung des magnetischen Dipolmoments lässt sich somit bei nicht zu tiefen Temperaturen auch ohne genaue Kenntnis der molekularen Topologie der Cluster durchführen, solange bei den experimentellen Bedingungen zu erwarten ist, dass die Cluster nicht im Vibrationsgrundzustand vorliegen.

In vollkommen rigiden Clustern hat dagegen die Topologie weitreichenden Einfluss auf das Magnetisierungsverhalten der Cluster. An Mn@Sn_{12} konnte gezeigt werden, dass aufgrund der molekularen Symmetrie diskrete Spin-Mikrozustände in vollkommener Analogie zu isolierten Atomen auftreten, da der ikosaedrische Zinnkäfig keine energetische Aufspaltung dieser Zustände bewirken kann. Für Cluster, auf die das nicht zutrifft, ruft die durch den Zinnkäfig verursachte permanente Aufspaltung der Spin-Mikrozustände auch im rigiden Cluster eine Ausrichtung des magnetischen Dipolmoments hervor. In Abhängigkeit der Topologie und der Spin-Multiplizität ergeben sich stark unterschiedliche Anzahldichten gemiedener Kreuzungen im Rotations-Zeeman-Diagramm. Cluster, die eine hohe Dichte gemiedener Kreuzungen aufweisen, zeigen auch im Vibrationsgrundzustand ausschließlich eine einseitige Verschiebung. Eine limitierte, aber endliche Dichte an gemiedenen Kreuzungen verhindert die Erscheinung diskret aufgespaltener Strahlkomponenten. Es kann dann aber trotzdem eine deutliche Zunahme an Clusterintensität auch in Richtung abnehmender Feldstärke beobachtet werden.

Die Deutung der Stern-Gerlach-Experimente in Abhängigkeit der Topologie und der Besetzung der Vibrationszustände ermöglicht es erstmals, die individuellen strukturellen Merkmale der Cluster mit dem Verhalten im Magnetfeld zu verknüpfen und in einem Modell konsistent zu vereinen. Bezüglich der Stark-Experimente an den Mangan-dotierten Clustern ist der experimentelle Nachweis des strukturellen Übergangs vom nicht geschlossenen Zinnkäfig bei Mn/Sn_9 mit erhöhtem elektrischen Dipolmoment zu den endohedral dotierten Clustern Mn@Sn_N mit $N \geq 10$, die deutlich kleinere Dipolmomente als die reinen Zinncluster aufweisen, eine weitere Bestätigung für die Anwendbarkeit dieser Methode zur Strukturaufklärung neutraler Cluster. Vor allem konnte aber erstmals die Empfindlichkeit dieser Experimente bezüglich des Spinzustands offenschaliger Cluster belegt werden. Da lediglich die dianionischen Zinnkäfige global optimiert wurden, zeigt die gute Übereinstimmung der durchgeführten Simulationen mit den im Experiment erhaltenen Daten indirekt auch, dass die hier untersuchten Cluster mit hinreichend großem Zinnkäfig als Zintl-artige Verbindungen verstanden werden können.

Erste weiterführende Experimente mit Eisen-dotierten Zinnclustern bestätigen die anhand der Mn-dotierten Cluster entwickelten Vorstellungen, dass bereits kleinste Verzerrungen der Käfigstruktur das superatomare Verhalten der dotierten Cluster verhindern. Obwohl auch für Fe@Sn_{12} ein nahezu perfekter Ikosaeder aus Zinnatomen erwartet wird,⁹⁷ ergibt sich aufgrund der nicht sphärischen elektronischen d^6 Konfiguration des Fe^{2+} im Zentrum des Sn_{12}^{2-} eine permanent Jahn-Teller verzerrte Struktur im Vibrationsgrundzustand. Der Cluster wird auch bei Bedingungen, die superatomares Verhalten von Mn@Sn_{12} hervorrufen, lediglich einseitig verschoben. Jedoch sind für die Deutung weitere quantenchemische Untersuchungen nötig, um zu erörtern, ob der Eisen-dotierte Cluster bei den experimentellen Bedingungen ebenfalls als rigide behandelt werden kann, oder ob hier in Folge der Jahn-Teller Verzerrung weiche Normalmoden vorliegen, die auch bei tiefen Düstertemperaturen thermisch angeregt sind.

Ein spannendes Feld für weiterführende Untersuchungen sind dotierte Blei-Cluster, da hier sehr ähnliche Strukturen und Bindungsverhältnisse zu erwarten sind,^{19,24,98,99} sich aber aufgrund der höheren Masse des Bleiatoms auch zweifach-dotierte und dreifach-dotierte Cluster untersuchen lassen. Dadurch kann die magnetische Kopplung der in einen Käfig eingeschlossenen Übergangsmetallatome untersucht werden. Nicht zuletzt kann dabei möglicherweise das magnetische Verhalten des Superatom-Dimers (Mn@Pb₁₂)₂ experimentell untersucht werden, das sich ähnlich zu dem (Mn@Sn₁₂)₂ Dimer verhalten sollte, für das antiferromagnetische Kopplung vorhergesagt wird.¹⁰⁰ Es ist allerdings fraglich, ob es möglich ist, den Effekt des Magnetfelds auf die möglicherweise parallel vorliegenden Komponenten (Mn@Pb₁₂)₂ und Mn₂@Pb₂₄ zu differenzieren.

Aber auch der Einfluss des Spin-Zustands auf die chemische Reaktivität bzw. die Abhängigkeit des Spin-Zustandes und des magnetischen Verhaltens von z.B. O₂ oder CO, das an den Cluster bindet, sowie die Verwendung von Seltenerdmetallen wie Europium oder Gadolinium anstelle der Übergangsmetalle, lässt weitreichende Spekulationen bezüglich des Einflusses des Zinnkäfigs auf das magnetische Verhalten zu. Apparativ ist zum einen eine Variante der Strahlprofilmessung mittels eines direkt positions-sensitiven Detektors sinnvoll. Die Strahlprofile der Cluster könnten dadurch mit höherer Auflösung und kürzerer Messzeit durchgeführt werden und somit apparative Hürden wie die Notwendigkeit sehr stabiler Strahlintensität über den langen Zeitraum von ca. 1 h umgangen werden. Um auch an Clustern mit weicheren Vibrationsmoden den Grenzfall eines komplett rigiden Clusters experimentell zu erreichen, wäre es wünschenswert, die Clusterquelle zu optimieren, indem der Quellenblock selbst gekühlt werden kann und möglicherweise eine verlängerte Kupferdüse zum Einsatz kommt.

Eine quantitative mikroskopische Beschreibung der vibrationsinduzierten Spin-Ausrichtung ist von theoretischer Seite eine interessante, aber durchaus anspruchsvolle Aufgabe. Es ist anzunehmen, dass die experimentellen Beobachtungen an Mn@Sn₁₂ daher auf großes Interesse angrenzender Bereiche der Physik und Chemie treffen. Denn bisher wurde eine vibrationsinduzierte Relaxation bzw. Ausrichtung des Elektronen-Spins im Magnetfeld in der Regel auf direkte Wechselwirkungen der Spin-Freiheitsgrade mit den Vibrationsmoden zurückgeführt und somit wäre entweder ein (Quasi-)Kontinuum an Vibrationszuständen (Phononenspektrum im Festkörper oder hoch angeregte Vibrationen in isolierten Molekülen/Clustern) oder Kollisionen erforderlich. Die hier gemachten Beobachtungen zeigen, dass bereits ein minimal angeregter Schwingungsfreiheitsgrad an isolierten Clustern eine Ausrichtung im Magnetfeld hervorruft, die dem üblicherweise im thermischen Gleichgewicht erwarteten Verhalten entspricht. Es ist zu erwarten, dass hier die fluktuierende Verzerrung der molekularen Struktur eine Kopplung des elektronischen Spins mit den Rotationsfreiheitsgraden bewirkt. Eine sehr wichtige Aufgabe für weitere Arbeiten ist es daher, diese Erscheinung vor allem in theoretischen, aber auch experimentellen Studien weiter zu verfolgen.

Abschließend kann gesagt werden, dass die erfolgreiche qualitative Deutung des Ablenkverhaltens isolierter Cluster im inhomogenen Magnetfeld die Möglichkeit eröffnet, dass in Analogie zu den Stark-Experimenten molekulare Simulationen anhand der hier vorgestellten Überlegungen durchgeführt werden könnten. Durch quantenchemische Rechnungen können die Struktur-Isomere der Cluster zunächst anhand der Stark-Experimente nachgewiesen werden. Anhand der aus den Berechnungen erhaltenen Vibrationsspektren ist es dann möglich, die Anteile rigider und thermisch angeregter Cluster zu bestimmen. Die Auswirkung des Magnetfelds auf das Strahlprofil kann für die Fraktion thermisch angeregter Cluster anhand der Brillouin-Gleichung beschrieben werden. Für den Anteil rigider Cluster ist bereits eine Simulationsroutine in Entwicklung, die zunächst alle Zustände, die miteinander wechselwirken können, in einer ausreichend großen Basis an entkoppelten Zuständen aufstellt und alle Kreuzungspunkte zwischen diesen Zuständen identifiziert. Der Eintritt in den Magneten kann dann für ein vorher bestimmtes Ensemble an thermisch besetzten Ausgangszuständen simuliert werden, indem die Zustände jeweils von 0 T bis zur maximalen Flussdichte B_{max} von Kreuzungspunkt zu Kreuzungspunkt verfolgt werden und so näherungsweise den "echten" gekoppelten Zuständen gefolgt wird. Anhand der mittleren Steigung der Zustände im Bereich um B_{max} könnte somit die Verteilungsfunktion des magnetische Dipolmoments bestimmt werden und durch Faltung entsprechend Gleichung 3.4 das simulierte Strahlprofil erhalten werden.

Literaturverzeichnis

- [1] M. M. Kappes, *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 369.
- [2] M. B. Knickelbein, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1999, **50**, 79.
- [3] P. Jena und A. W. Castleman, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2006, **103**, 10560.
- [4] P. Jena, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 1432.
- [5] R. Ferrando, J. Jellinek und R. L. Johnston, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 845.
- [6] M. Qian, A. C. Reber, A. Ugrinov, N. K. Chaki, S. Mandal, H. M. Saavedra, S. N. Khanna, A. Sen und P. S. Weiss, *ACS Nano*, 2010, **4**, 235.
- [7] B. Riedel, J. Hauss, M. Aichholz, A. Gall, U. Lemmer und M. Gerken, *Org. Electron.*, 2010, **11**, 1172.
- [8] D. G. Nocera, *Acc. Chem. Res.*, 2012, **45**, 767.
- [9] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova und D. M. Treger, *Science*, 2001, **294**, 1488.
- [10] B. Behin-Aein, D. Datta, S. Salahuddin und S. Datta, *Nat. Nanotechnol.*, 2010, **5**, 266.
- [11] C. Chappert und J.-V. Kim, *Nature Phys.*, 2008, **4**, 837.
- [12] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou und M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **52**, 2141.
- [13] W. D. Knight, W. A. de Heer, W. A. Saunders, K. Clemenger, M. Y. Chou und M. L. Cohen, *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **134**, 1.
- [14] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl und R. E. Smalley, *Nature*, 1985, **318**, 162.
- [15] V. Elser und R. C. Haddon, *Nature*, 1987, **325**, 792.
- [16] J. Bowlan, A. Liang und W. A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **106**, 043401.
- [17] T. F. Fässler und S. D. Hoffmann, *Angew. Chemie*, 2004, **116**, 6400.
- [18] L.-F. Cui, X. Huang, L.-M. Wang, J. Li und L.-S. Wang, *Angew. Chemie*, 2007, **119**, 756.
- [19] S. Neukermans, X. Wang, N. Veldeman, E. Janssens, R. Silverans und P. Lievens, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2006, **252**, 145.
- [20] K. Wade, *J. Chem. Soc. D*, 1971, 792.
- [21] D. M. P. Mingos, *Nat. Phys. Sci.*, 1972, **236**, 99.
- [22] A. J. Welch, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 3615.
- [23] L.-F. Cui, X. Huang, L.-M. Wang, D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, J. Li und L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 8390.
- [24] L.-F. Cui, X. Huang, L.-M. Wang, J. Li und L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 10169.

-
- [25] V. Kumar und Y. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**, 2677.
- [26] A. C. Reber, S. N. Khanna und A. W. Castleman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 10189.
- [27] M. Getzlaff, *Fundamentals of Magnetism*, Springer, Berlin, 1. Aufl., 2007.
- [28] U. Rohrmann, *Diplomarbeit*, TU Darmstadt, 2008.
- [29] A. Lechtken, C. Neiss, M. M. Kappes und D. Schooss, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 4344.
- [30] V. Zamudio-Bayer, L. Leppert, K. Hirsch, A. Langenberg, J. Rittmann, M. Kossick, M. Vogel, R. Richter, A. Terasaki, T. Möller, B. von Issendorff, S. Kümmel und J. T. Lau, *Phys. Rev. B*, 2013, **88**, 115425.
- [31] F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weis, C. Jacob, S. Gilb, T. Bierweiler und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 6982.
- [32] H. Häkkinen, B. Yoon, U. Landman, X. Li, H.-J. Zhai und L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 6168.
- [33] D. Schoss, M. N. Blom, J. H. Parks, B. von Issendorf, H. Haberland und M. M. Kappes, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 1972.
- [34] A. Fielicke, G. von Helden und G. Meijer, *Eur. Phys. J. D*, 2005, **34**, 83.
- [35] A. Shayeghi, R. L. Johnston und R. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 19715.
- [36] A. Shayeghi, C. J. Heard, R. L. Johnston und R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 054312.
- [37] A. Fielicke, C. Ratsch, G. von Helden und G. Meijer, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 091105.
- [38] A. Fielicke, I. Rabin und G. Meijer, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 8060.
- [39] P. Gruene, D. M. Rayner, B. Redlich, A. F. G. van der Meer, J. T. Lyon, G. Meijer und A. Fielicke, *Science*, 2008, **321**, 674.
- [40] A. Fielicke, J. T. Lyon, M. Haertelt, G. Meijer, P. Claes, J. de Haeck und P. Lievens, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 171105.
- [41] S. Schäfer, B. Assadollahzadeh, M. Mehring, P. Schwerdtfeger und R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 12312.
- [42] S. Heiles, R. L. Johnston und R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 7756.
- [43] D. A. Götz, A. Shayeghi, R. L. Johnston, P. Schwerdtfeger und R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 164313.
- [44] S. Schäfer, *Dissertation*, TU Darmstadt, 2008.
- [45] S. Heiles, *Dissertation*, TU Darmstadt, 2012.
- [46] N. A. Kuebler, M. B. Robin, J. J. Yang, A. Gedanken und D. R. Herrick, *Phys. Rev. A*, 2004, **38**, 737.
- [47] A. Gedanken, N. A. Kuebler, M. B. Robin und D. R. Herrick, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 3981.
- [48] A. Malakhovskii und A. Gedanken, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1996, **92**, 329.
- [49] W. A. de Heer, *Dissertation*, University of California, Berkeley, 1985.
- [50] W. A. de Heer, P. Milani und A. Chatelain, *Zeitschrift für Phys. D Atoms, Mol. Clust.*, 1991, **19**, 241.
- [51] D. C. Douglass, A. J. Cox, J. P. Bucher und L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. B*, 1993, **47**, 12874.

-
- [52] A. J. Cox, J. G. Louderback und L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**, 923.
- [53] S. Pokrant, *Phys. Rev. A*, 2000, **62**, 051201.
- [54] M. Knickelbein, *Phys. Rev. B*, 2004, **70**, 014424.
- [55] X. Xu, S. Yin, R. Moro und W. A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**, 237209.
- [56] F. W. Payne, W. Jiang und L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 193401.
- [57] X. Xu, S. Yin, R. Moro und W. A. de Heer, *Phys. Rev. B*, 2008, **78**, 054430.
- [58] S. Yin, X. Xu, R. Moro und W. A. de Heer, *Phys. Rev. B*, 2005, **72**, 174410.
- [59] M. B. Knickelbein, *Phys. Rev. B*, 2007, **75**, 014401.
- [60] K. Miyajima, M. B. Knickelbein und A. Nakajima, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 366.
- [61] M. B. Knickelbein, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 9703.
- [62] M. Mehring, *Diplomarbeit*, TU Darmstadt, 2007.
- [63] M. A. Duncan, *Rev. Sci. Instrum.*, 2012, **83**, 041101.
- [64] H. Haberland, *Clusters of atoms and molecules*, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [65] J. B. Hopkins, P. R. R. Langridge-Smith, M. D. Morse und R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**, 1627.
- [66] B. A. Collings, A. H. Amrein, D. M. Rayner und P. A. Hackett, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 4174.
- [67] U. Rohrmann und R. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.*, 2013, **111**, 133401.
- [68] U. Rohrmann, P. Schwerdtfeger und R. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, eingereicht (2014).
- [69] N. F. Ramsey, *Molecular Beams*, Oxford University Press, Oxford, 1. Aufl., 1956.
- [70] U. Rohrmann, S. Schäfer und R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 12115.
- [71] S. Heiles und R. Schäfer, *Dielectric Properties of Isolated Clusters*, Springer, Dordrecht, 1. Aufl., 2014.
- [72] S. Heiles, S. Schäfer und R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 034303.
- [73] P. Dugourd, R. Antoine, M. Abd El Rahim, D. Rayane, M. Broyer und F. Calvo, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **423**, 13.
- [74] H. Lueken, *Magnetochemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, 1. Aufl., 1999.
- [75] P. Schwerdtfeger, *Chemphyschem*, 2011, **12**, 3143.
- [76] M. Dolg und X. Cao, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 403.
- [77] P. Schwerdtfeger, B. Assadollahzadeh, U. Rohrmann, R. Schäfer und J. R. Cheeseman, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 204102.
- [78] A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton University Press, Princeton, 3. Aufl., 1974.
- [79] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, 8. Aufl., 2005.
- [80] W. Gerlach und O. Stern, *Zeitschrift für Phys. A*, 1922, **9**, 349.
-

-
- [81] W. Gerlach und O. Stern, *Zeitschrift für Phys. A*, 1922, **9**, 353.
- [82] J. B. Taylor, *Phys. Rev.*, 1926, **28**, 576.
- [83] T. E. Phipps und J. B. Taylor, *Phys. Rev.*, 1927, **29**, 309.
- [84] R. Boča, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 757.
- [85] G. F. Bertsch und K. Yabana, *Phys. Rev. A*, 1994, **49**, 1930.
- [86] S. N. Khanna und S. Linderorth, *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **67**, 742.
- [87] H. Haken und H. C. Wolf, *Atom- und Quantenphysik*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 6. Aufl., 1996.
- [88] P. Ballone, P. Milani und W. A. de Heer, *Phys. Rev. B*, 1991, **44**, 350.
- [89] S. Linderorth und S. N. Khanna, *J. Magn. Magn. Mater.*, 1992, **104**, 1574.
- [90] I. M. L. Billas, J. A. Becker und W. A. de Heer, *Zeitschrift für Phys. D*, 1993, **26**, 325.
- [91] N. Hamamoto, N. Onishi und G. Bertsch, *Phys. Rev. B*, 2000, **61**, 1336.
- [92] F. W. Payne, W. Jiang, J. W. Emmert, J. Deng und L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. B*, 2007, **75**, 094431.
- [93] X. Xu, *Dissertation*, Georgia Institute of Technology, 2007.
- [94] H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*, Dover Publications, 2003.
- [95] C. H. Townes und A. L. Schawlow, *Microwave spectroscopy*, Dover Publications Inc., New York, 1. Aufl., 1975.
- [96] M. A. Morrison, T. L. Estle und N. F. Lane, *Understanding more quantum physics*, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, 1991, p. 170.
- [97] X. Chen, K. Deng, Y. Liu, C. Tang, Y. Yuan, W. Tan und X. Wang, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 094301.
- [98] X. Chen, K. Deng, Y. Liu, C. Tang, Y. Yuan, F. Hu, H. Wu, D. Huang, W. Tan und X. Wang, *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **462**, 275.
- [99] S. Schäfer und R. Schäfer, *Chemphyschem*, 2008, **9**, 1925.
- [100] J. M. Matxain, M. Piris, E. Formoso, J. M. Mercero, X. Lopez und J. M. Ugalde, *Chemphyschem*, 2007, **8**, 2096.

Danksagung

Ich möchte allen danken, die im Zeitraum der Promotionsarbeit durch Hilfe und Unterstützung einen wesentlichen Beitrag zur Vollendung der vorliegenden Arbeit geleistet haben.

Insbesondere gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Rolf Schäfer für die Möglichkeit dieses spannende Thema bearbeiten zu können und mir die dazu nötige Zeit zu gewähren, vor allem aber für seine nie endende Gesprächsbereitschaft, die Unterstützung bei allen fachlichen Fragen und bei der Beschaffung finanzieller Mittel für Kongressreisen und Kooperationsvorhaben.

Prof. Dr. Peter Schwerdtfeger und den damaligen Mitarbeitern im Arbeitskreis in Auckland danke ich für die herzliche Aufnahme in seinem Arbeitskreis und die exzellente Unterstützung bei den durchgeführten Arbeiten der theoretischen Chemie. Vor allem Dr. Behnam Assadollahzadeh danke ich für die Einweisung in die Arbeiten mit den verwendeten Programmen, insbesondere aber für die gute Arbeitsatmosphäre und die ständige Unterstützung und Ratschläge für das Leben in Neuseeland.

Bei Heike Hoffmann und den aktuellen Kollegen B. Elger, D. Götz, P. Hörtz, S. Krähling und A. Shayeghi im Arbeitskreis in Darmstadt möchte ich mich für das erstklassige kollegiale Miteinander bedanken und die stets vorherrschende Hilfsbereitschaft. Die experimentellen Arbeiten wären ohne eine gelegentlich helfende Hand von einem Einzelnen quasi nicht realisierbar. Auch den ehemaligen Kollegen, die ich im Laufe meiner Diplom- und Promotionsarbeit kennenlernen durfte, möchte ich danken, denn viel "know how" wird so über Generationen von Mitarbeitern weiter gegeben. In diesem Bezug danke ich vor allem Dr. Sascha Schäfer für die hervorragende Einweisung in die Methoden der Molekularstrahlablenkung mit statischen Feldern.

Herrn H. Jung, Herrn J. Ühlken und Herrn G. Wittmann danke ich stellvertretend für alle Angestellten der Werkstätten des Technischen Bereichs des Fachbereichs Chemie für die langjährige Hilfe bei der Planung, Konstruktion und Anfertigung benötigter Bauteile. Ich bedanke mich bei den Bachelorstudenten sowie Haupt- und Nebenvertiefen und anderweitigen Praktikanten, die während meiner Promotionszeit an Teilgebieten mitgewirkt haben.

Dem "Deutschen Akademischen Austauschdienst" und "Freunden der Technischen Universität Darmstadt e. V." danke ich für die finanzielle Unterstützung bei Vortragsreisen und um die Kooperation mit Prof. Dr. P. Schwerdtfeger zu ermöglichen.

Freunden und Familie danke ich herzlich für die Unterstützung und das Verständnis, wenn ich die letzten Jahre kaum zu sehen war. Ganz besonders danke ich Siglinde, die mir ständig mit Rat und Tat zur Seite steht und mir auch in den kompliziertesten Phasen der Arbeit wichtigen Zuspruch leisten konnte.



1. September 2014

Urban Rohrmann
Nieder-Ramstädter Str. 5a
64283 Darmstadt

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 1. September 2014



1. September 2014

Urban Rohrmann
Nieder-Ramstädter Str. 5a
64283 Darmstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den 1. September 2014



LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE ANGABEN

Geburtsdatum, -Ort	18. Dezember 1981, Darmstadt
Eltern	Andrea und Bernd Rohrmann

SCHULBILDUNG

1988 – 1992	Erich-Kästner-Schule, Darmstadt
1992 – 1998	Eleonorenschule, Darmstadt
1998 – 1999	Taft Union High School, Taft (USA)
1999 – 2001	Bertolt-Brecht-Schule, Darmstadt
Mai 2001	Abschluss: Abitur

ZIVILDIENTST

2001 – 2002	Zivildienst "Darmstädter Tafel e.V."
-------------	--------------------------------------

STUDIUM

2002 – 2008	Diplomstudiengang Chemie an der Technischen Universität Darmstadt
	Schwerpunkt: Physikalische Chemie
Oktober 2008	Abschluss: Diplom-Ingenieur Chemie
	Diplomarbeit an der Technischen Universität Darmstadt: „ <i>Magnetisches Verhalten reiner und Mangan-dotierter Zinn-Cluster</i> “

PROMOTION

2008 – 2014	Promotion an der Technischen Universität Darmstadt bei Prof. Dr. Rolf Schäfer
11/2009 – 05/2010	Forschungsaufenthalt in der Arbeitsgruppe von Professor Dr. Peter Schwerdtfeger, Massey University, Auckland, Neuseeland

VORTRÄGE UND AUSZEICHNUNGEN

2009	Vortrag " <i>Magnetische Eigenschaften dotierter Cluster; Mn@Sn₁₂ und Mn@Sn₁₃ im inhomogenen Magnetfeld</i> ", Jahrestagung der Bunsengesellschaft, Köln
2013	Vortrag " <i>Stern-Gerlach experiments on Mn@Sn₁₂ – magnetic response of a superatomic nanoalloy cluster</i> ", Sixth International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology, Auckland, Neuseeland
2014	Vortrag " <i>Spin orientation in isolated magnetic nanoalloys Mn@Sn_N – topology, dielectric and magnetic properties of manganese doped tin-clusters</i> ", XVII. International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Fukuoka, Japan
Posterpräsentationen	34th Annual Condensed Matter and Materials Meeting, Waiheke, Neuseeland, 2010 Shell Effects in Finite Quantum Systems, Erice, Italien, 2010 3rd EuCheMS Chemistry Congress, Nürnberg, Deutschland, 2010 Symposium on Size Selected Clusters, Davos, Schweiz, 2011 XVI. International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Leuven, Belgien, 2012
Preise und Auszeichnungen	Bunsen Bücherpreises 2009 der "Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e.V." für eine herausragende Abschlussarbeit (Diplom)

Darmstadt, 1. September 2014
